

**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C01B 3/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/03919</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Februar 1997 (06.02.97)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/03076  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. Juli 1996 (12.07.96)   <b>(30) Prioritätsdaten:</b>            195 26 434.7      19. Juli 1995 (19.07.95)      DE   <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> STU-            DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-            Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE).   <b>(72) Erfinder; und</b>  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BOGDANOVIC, Borislav            [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE).            SCHWICKARDI, Manfred [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz            1, D-45470 Mülheim (DE).   <b>(74) Anwalt:</b> VON KREISLER, Alek; Deichmannhaus am Haupt-            bahnhof, D-50667 Köln (DE).         </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT,            BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,            NL, PT, SE).   <b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/03076 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. Juli 1996 (12.07.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 26 434.7      19. Juli 1995 (19.07.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser- Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BOGDANOVIC, Borislav [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE). SCHWICKARDI, Manfred [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> VON KREISLER, Alek; Deichmannhaus am Haupt- bahnhof, D-50667 Köln (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/03076 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. Juli 1996 (12.07.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 26 434.7      19. Juli 1995 (19.07.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser- Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BOGDANOVIC, Borislav [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE). SCHWICKARDI, Manfred [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> VON KREISLER, Alek; Deichmannhaus am Haupt- bahnhof, D-50667 Köln (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR THE REVERSIBLE STORAGE OF HYDROGEN  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR REVERSIBLEN SPEICHERUNG VON WASSERSTOFF  <b>(57) Abstract</b>  <p>The proposed method of reversible storing hydrogen is characterized in that complex alkali-metal aluminium hydrides (alkali metal alanates) of the general formula (1) <math>M^1_{p(1-x)}M^2_{px}AlH_{3+p}</math>, in which <math>M^1 = Na, K</math>; <math>M^2 = Li, K</math>; <math>0 \leq x \leq 0.8</math>; <math>1 \leq p \leq 3</math>.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß als reversible Wasserstoff-Speichermaterialien die komplexen Alkalimetall-Aluminiumhydride (Alkalimetallalanate) der allgemeinen Formel (1) <math>M^1_{p(1-x)}M^2_{px}AlH_{3+p}</math>, <math>M^1 = Na, K</math>; <math>M^2 = Li, K</math>; <math>0 \leq x \leq 0.8</math>; <math>1 \leq p \leq 3</math> verwendet werden.</p>				

BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

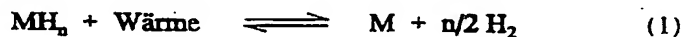
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff in Form von komplexen Alkalimetall-Aluminiumhydriden (Alkalimetallalanaten).

Zur Speicherung von Wasserstoff werden heute in der Technik vorwiegend die Methoden der Speicherung als komprimiertes Gas in Druckbehältern, bei Normaldruck in Gasometern sowie bei tiefen Temperaturen ( $\leq 20\text{ K}$ ) als flüssiger Wasserstoff angewandt.

Eine neuere, in Entwicklung befindliche Methode zur Wasserstoffspeicherung ( $\text{H}_2$ -Speicherung), insbesondere für den Einsatz des Wasserstoffs als Energieträger (Brennstoff), beruht auf der reversiblen thermischen Dissoziation von Metallhydriden ( $\text{MH}_n$ , Gl. 1; H. Buchner, *"Energiespeicherung in Metallhydriden"*, Springer-Verlag 1982; G. Sandrock et al. in *"Hydrogen in Intermetallic Compounds II"*, S. 197, (Ed. L. Schlapbach) Springer-Verlag 1992). Außer zur  $\text{H}_2$ -Speicherung für stationäre oder mobile Zwecke, lassen sich reversible Metallhydrid-Metallsysteme (Gl. 1) für eine Reihe weiterer potentieller oder bereits realisierter Anwendungen, wie Wasserstoff-Abtrennung, -Reinigung und -Komprimierung, Wärmespeicherung, Wärmeumwandlung und Kälteerzeugung (Wärmepumpen) und als Elektroden für elektrische Batterien technisch nutzen.



M = Metall, Metallegierung, intermetallische Verbindung

Die reversible  $\text{H}_2$ -Speicherung in Form von Metallhydriden hat gegenüber konventionellen Speichermethoden mehrere Vorteile. Metallhydride weisen gegenüber komprimiertem  $\text{H}_2$ -Gas erhebliche Vorteile auf in bezug auf die erreichbare volumetrische Speicherdichte. Außerdem besitzen Metallhydride den Sicherheitsvorteil, daß ihr Wasserstoffdissoziationsdruck im Vergleich zur gleichen Konzentration von Wasserstoff unter Druck um Zehnerpotenzen geringer ist. Die

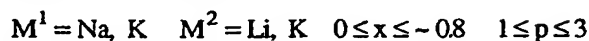
mit Hydridbehältern erreichbaren volumetrischen  $H_2$ -Dichten kommen an diejenigen von Flüssigwasserstoff-Behältern heran, ohne daß die kostspielige, aufwendige Kryotechnologie in Anspruch genommen werden muß. Die Nachteile der letzteren erkennt man u.a. an der Tatsache, daß zur Gewinnung einer Energieeinheit Flüssigwasserstoff ein 2.5- bis 5-facher Primärenergieaufwand erforderlich ist.

Der Hauptnachteil der derzeitigen reversiblen Metallhydride als  $H_2$ -Speicher gegenüber Flüssigwasserstoff, ist ihre relativ geringe Speicherdichte bezogen auf das *Gewicht* des Speichermaterials (ausgedrückt in Gew.-%  $H_2$  im Metallhydrid). Magnesiumhydrid ( $MgH_2$ , 7.6 Gew.-%  $H_2$ ) und Hydride der Magnesiumlegierungen ( $Mg_2NiH_4$ , 3.7 Gew.-%  $H_2$ ) sind in dieser Hinsicht mit Flüssigwasserstoff technisch konkurrenzfähig, vorausgesetzt, daß genug Wärme oberhalb 300 °C zur Desorption des Wasserstoffs aus dem Hydrid zur Verfügung steht.

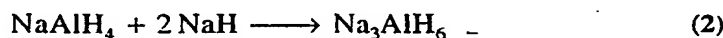
Der gravierendste Nachteil der heute bekannten sog. Tief- und Mitteltemperaturhydride (H. Buchner, 1982, S. 26-29) sind die hohen Kosten der zur  $H_2$ -Speicherung verwendeten intermetallischen Verbindungen und Legierungen verbunden mit einer im Vergleich zu  $MgH_2$  um einen Faktor von 4 - 5 geringeren  $H_2$ -Speicherkapazität ( $LaNi_5$  1.4,  $TiFe$  1.9 Gew.-%  $H_2$ ). Aus dieser Sicht erscheint es in höchstem Maße wünschenswert und technisch notwendig, neue reversible Tief- und/oder Mitteltemperatur-Metallhydride mit höher als bisher bekannten  $H_2$ -Speicherkapazitäten zu entwickeln (Sandrock 1992, S. 220; S. Suda, G. Sandrock, *Ztschr. Physikal. Chem., Neue Folge* 1994, 183, 149).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die komplexen Natrium- und Kaliumalanate sowie die gemischten Natrium-Lithium-, Natrium-Kalium und Kalium-Lithiumalanate der allgemeinen Formel 1 unter bestimmten Bedingungen als reversible  $H_2$ -Speicher eignen. Darüberhinaus wurde gefunden, daß die Eigenschaften der Verbindungen 1 als reversible  $H_2$ -Speicher durch Dotierung mit

erfindungsgemäßen Fremdmetallen, Intermetallen und deren Hydriden in noch erheblichem Maße verbessert werden können.



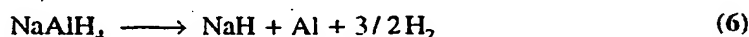
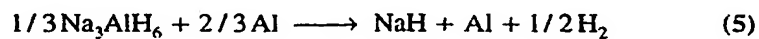
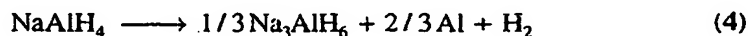
Natriumalanat,  $NaAlH_4$ , wird im technischen Maßstab produziert.  $Na_3AlH_6$  kann aus  $NaAlH_4$  und  $NaH$  in Gegenwart von Wasserstoff (Gl. 2) dargestellt werden (L. Zakharkin, V. Gavrilenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1962, 145, 793, engl. Vol. 145, 656).



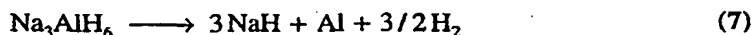
Das bisher unbekannte gemischte Alanat  $Na_2LiAlH_6$  wurde nach Gl. 3 unter Wasserstoffdruck synthetisiert.



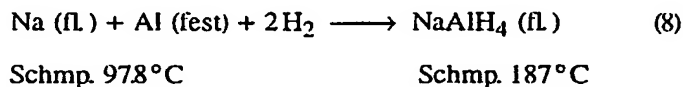
Aus der Literatur (E. Ashby, P. Kobetz, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 1615; T. Dymova et al. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1975, 224, 591, engl. 556) ist bekannt, daß die thermische Dissoziation von festem  $NaAlH_4$  in zwei Stufen erfolgt: in der ersten Stufe zerfällt  $NaAlH_4$  unter Wasserstoffabgabe zu  $Na_3AlH_6$  und metallischem Aluminium (Gl. 4); bei höheren Temperaturen kommt es dann aus  $Na_3AlH_6$ , unter erneuter Wasserstoffentwicklung, zur Bildung von  $NaH$  und  $Al$  (Gl. 5). Den Gesamtverlauf der Thermolyse von  $NaAlH_4$  gibt die Gl. 6 wieder. (Die Dissoziation von  $NaH$  zu  $Na$  und Wasserstoff findet erst bei erheblich höheren Temperaturen statt.)



Die Thermolyse von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  erfolgt dagegen einstufig nach Gl. 7.



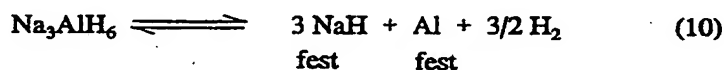
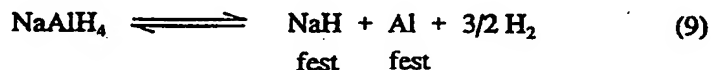
Obwohl die thermische Dissoziation von  $\text{NaAlH}_4$  und  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  zu  $\text{NaH}$ ,  $\text{Al}$  und Wasserstoff (Gl. 6 und 7) beschrieben und die dazugehörigen  $\text{H}_2$ -Dissoziationsdrucke experimentell ermittelt wurden (Dymova et al. 1975), war die Reversibilität dieser Reaktion bisher offenbar nicht erkannt. So wird die Zersetzung von  $\text{NaAlH}_4$  zu  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  und der letzteren zu  $\text{NaH}$  und  $\text{Al}$  als "irreversibel" bezeichnet (Dymova et al. 1975, dort S. 557: "...the *irreversible* decomposition of  $\text{NaAlH}_4$  leads to  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  which, in its turn, decomposes to  $\text{NaH}$ ."). Die Irreversibilität der Reaktionen Gl. 6 und 7 geht aus der zitierten Arbeit auch aufgrund der Tatsache hervor, daß die  $\text{H}_2$ -Dissoziationsdrucke nur in Richtung der  $\text{H}_2$ -Desorption gemessen wurde (vgl. hierzu Text auf S. 5). In einer früheren Arbeit aus demselben Arbeitskreis (T. Dymova et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1974, 215, 1369, engl. 256, "Direct Synthesis of Alkali Metal Aluminium Hydrides in the Melt") wird u.a. über eine Direktsynthese von Natriumalanat ( $\text{NaAlH}_4$ ) aus  $\text{Na}$ ,  $\text{Al}$  und Wasserstoff in der Schmelze (Gl. 8) bei Temperaturen unterhalb von 270-280 °C und Drucken oberhalb von 175 bar berichtet. Aus diesen Zitaten geht hervor, daß das Reaktionsgemisch unter den Synthesebedingungen in



flüssiger Form vorliegt, was einen innigen Kontakt zwischen den Reaktionspartnern ermöglichen sollte. Da das Natriumhydrid ( $\text{NaH}$ ) sich bei ca.  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt *ohne vorher zu schmelzen*, ist aufgrund der zitierten Literatur eine Synthese von  $\text{NaAlH}_4$  aus  $\text{NaH}$  (Feststoff),  $\text{Al}$  (Feststoff) und  $\text{H}_2$  nicht zu erwarten..

Es war daher aufgrund des Standes der Technik nicht vorhersehbar und nicht zu erwarten, daß  $\text{NaAlH}_4$  oder  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher verwendet werden können. Wie jedoch überraschenderweise festgestellt wurde, können die nach der Thermolyse von  $\text{NaAlH}_4$  oder  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  *in aktiver Form anfallenden*  $\text{NaH-Al}$ -Gemische (Gl. 6 und 7) unter geeigneten Bedingungen zu  $\text{NaAlH}_4$  bzw

$\text{Na}_3\text{AlH}_6$  rehydriert werden (Beispiele 1 und 4). Da der Prozeß der Thermolyse von Natriumalanaten, unter Abgabe von Wasserstoff, und ihrer erneuten Synthese, unter Aufnahme von Wasserstoff, wiederholbar ist, eröffnet dies die Möglichkeit, die Natriumalanat/ $\text{NaH}$  + Al-Systeme als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher-Systeme zu verwenden. Es handelt sich hier um die ersten bekannten Wasserstoffspeichersysteme auf Basis der reversiblen Reaktionen *der Feststoff-Gemische aus einem Metallhydrid (NaH) und einem Metall (Al) mit Wasserstoff* (Gl. 9 und 10). In verschiedenem Ausmaß gilt dies auch für andere gemäß Formel 1 definierten Alkalimetallalanate.



Ein weiteres Erfindungsmerkmal des vorliegenden Verfahrens ist, daß der Prozeß der Wasserstoffabgabe und -wiederaufnahme von Alkalimetallalanaten durch Zugabe von Katalysatoren beschleunigt bzw. vollständiger gemacht werden kann. Zur Katalyse der Wasserstoff-Ent- und Beladungsreaktionen ( $\text{H}_2$ -Desorption bzw. -Absorption) werden die reversiblen Alkalimetallalanate 1 erfindungsgemäß mit Fremdmittel-Verbindungen dotiert. Zur Dotierung werden Alkalimetallalanate in einem organischen Lösungsmittel oder lösungsmittelfrei mit Fremdmittel-Verbindungen umgesetzt bzw. mechanisch verrührt. Als Dotierungsmittel eignen sich Verbindungen der Übergangsmetalle der dritten bis fünften Gruppe des Periodensystems (Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Als bevorzugte Dotierungsmittel gelten Alkoholate, Halogenide, Hydride sowie metallorganische und intermetallische Verbindungen der genannten Metalle. Auch ihre Kombinationen können eingesetzt werden. Die Dotierungsmittel werden in Mengen von 0.2 bis 10 mol-% bezogen auf Alkalimetallalanate 1, bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 mol-% bezogen auf 1, eingesetzt. Liegen die Übergangsmetalle in einer höheren Oxidationsstufe vor, so werden sie im Zuge des Dotierungsprozesses durch die im Überschuß vorhandenen Alkalimetallalanate zu einer niedervalenten Oxidationsstufe reduziert. Der

Reduktionsvorgang läßt sich anhand der Wasserstoffentwicklung bei der Dotierung erkennen und quantifizieren.

Ein wichtiges Merkmal von Metallhydriden als reversible  $H_2$ -Speicher, z. B. für mobile Zwecke, ist die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Desorption bei verschiedenen Betriebstemperaturen. Durch die katalytische Beschleunigung der  $H_2$ -Desorption kann die Temperatur bei der die Desorption mit einer für eine technische Anwendung ausreichenden Geschwindigkeit abläuft erheblich gesenkt werden. So z. B. zeigt die Abb. 1 (Beispiel 2), daß das undotierte  $Na_3AlH_6$  bei 160 °C, Wasserstoff mit einer kaum merklichen Geschwindigkeit liefert. Selbst bei 200 °C ist die Dehydrierung noch relativ langsam. Demgegenüber verläuft die Desorption bei dem mit 2 mol-% Ti dotierten  $Na_3AlH_6$  bei 160 °C mit nahezu konstanter Geschwindigkeit und ist bereits nach 4 - 5 h praktisch abgeschlossen. Ähnliches gilt auch für die  $H_2$ -Desorption des undotierten im Vergleich zu der des Ti-dotierten  $NaAlH_4$  (Abb. 2, Beispiel 5).

Die Verbesserung der  $H_2$ -Absorptionsfähigkeit der reversiblen Alkalimetallalanat- $H_2$ -Speichersysteme durch die Fremdmetalldotierung läßt sich sowohl anhand der Geschwindigkeit als auch anhand des Ausmaßes der  $H_2$ -Absorption bei einer Serie von Dehydrier- Rehydrierzyklen (Zyklentests) demonstrieren. Die Verbesserung der  $H_2$ -Aufnahme des mit 2 mol-% Ti dotierten  $Na_3AlH_6/3 NaH + Al$ -Systems im Vergleich zu dem entsprechenden undotierten System unter den angegebenen Hydrierbedingungen zeigt die Abb. 3 (Beispiel 1). Der reversible  $H_2$ -Gehalt des Ti-dotierten Systems liegt deutlich höher als der des undotierten Systems; außerdem zeigt das Ti-dotierte  $Na_3AlH_6$  im Vergleich zum undotierten Material eine höhere Zyklusstabilität.

Eine dramatische Steigerung der  $H_2$ -Absorptionsfähigkeit erfährt das reversible  $NaAlH_4/NaH + Al$ -System durch Ti-Dotierung, z. B. mit 2 mol-%  $TiCl_3$ . In einem typischen Zyklentest (Abb. 4, Beispiel 4) beträgt bei der dotierten Probe der reversible  $H_2$ -Gehalt 3.1-4.2 Gew.-%, während die undotierte Probe unter den gleichen Hydrierbedingungen lediglich 0.5-0.8 Gew.-% Wasserstoff speichert.

Die Verbesserung der Geschwindigkeit und des Ausmaßes der  $H_2$ -Absorption des reversiblen  $NaAlH_4/NaH + Al$ -Systems durch Ti-Dotierung lassen sich besonders



deutlich anhand der Hydrierkurven in Abb. 5 (Beispiel 5) demonstrieren; wie die Abbildung zeigt, läßt sich das nach Dehydrierung des mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  dotierten  $\text{NaAlH}_4$  resultierende  $\text{NaH} + \text{Al}$ -Gemisch bei 170 °C/152-125 bar wesentlich schneller als das mit  $\text{TiCl}_3$  dotierte Material zu  $\text{NaAlH}_4$  hydrieren. Der Rehydriergrad nach 15 h unter diesen Bedingungen beträgt bei  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ - und bei  $\text{TiCl}_3$ -Dotierung 3.9 Gew.-%  $\text{H}_2$ . Unter den gleichen Hydrierbedingungen wird bei dem undotierten  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 4) ein Rehydriergrad von nur 0.8 Gew.-%  $\text{H}_2$  erreicht.

Zur Beurteilung der reversiblen Metallhydrid-Metallsysteme hinsichtlich ihrer maximal erreichbaren  $\text{H}_2$ -Speicherkapazität, sowie der Bedingungen unter denen die Wasserstoff-Be- und Entladung aus prinzipiellen (thermodynamischen) Gründen möglich ist, dienen im allgemeinen die sog. Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI-Diagramme). Die experimentell ermittelten KDI-Diagramme des mit 2 mol-% Ti dotierten  $\text{NaAlH}_4/\text{NaH} + \text{Al}$ -Systems (Beispiel 4) bei 180 und 211 °C sind in Abb. 6 und die der Ti-dotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6/3\text{NaH} + \text{Al}$  und  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6/2\text{NaH} + \text{LiH} + \text{Al}$ -Systeme (Beispiele 1 und 3) bei 211 °C in Abb. 7 dargestellt. Wie die Abbildungen zeigen, konnten die KDI-Diagramme der erfindungsgemäßen Hydridsysteme sowohl in Richtung der  $\text{H}_2$ -Desorption als auch der  $\text{H}_2$ -Absorption ermittelt werden, was ihre Eignung zum Zwecke der reversiblen  $\text{H}_2$ -Speicherung belegt und die in der zitierten Literatur (Text auf S. 3) angenommene Irreversibilität der thermischen Zersetzung von  $\text{NaAlH}_4$  bzw.  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  widerlegt.

Im KDI-Diagramm des  $\text{NaAlH}_4/\text{NaH} + \text{Al}$ -Systems (Abb. 6) erkennt man zwei temperaturabhängige Druckplateaus, die der zweistufigen Dissoziation von  $\text{NaAlH}_4$  (Gl. 4 und 5) entsprechen. Das KDI-Diagramm des  $\text{Na}_3\text{AlH}_6/3\text{NaH} + \text{Al}$ -Systems (Abb. 7) zeigt dagegen nur ein Druckplateau, in Übereinstimmung mit der einstufigen reversiblen Dissoziation des  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  (Gl. 7). Aus der Breite der Druckplateaus geht hervor, daß das Ti-dotierte  $\text{NaAlH}_4/\text{NaH} + \text{Al}$ -System (Abb. 6) über die erste Dissoziationsstufe eine maximal erreichbare  $\text{H}_2$ -Speicherkapazität von 3.2 Gew.-% über die zweite von 1.7 Gew.-% und über die beiden Dissoziationsstufen von 4.9 Gew.-%  $\text{H}_2$  verfügt. Bei den durchgeführten Zyklentests (Abb. 4, Beispiel 3) werden über die beiden Dissoziationsstufen je nach Hydrierbedingung Speicherkapazitäten bis 4.1 Gew.-%  $\text{H}_2$  erreicht. Das Ti-dotierte  $\text{Na}_3\text{AlH}_6/3\text{NaH} + \text{Al}$ -System (Abb. 7) verfügt über eine maximale

Speicherkapazität von 2.7 Gew.-%  $H_2$ , in Zyklentests (Abb. 3, Beispiel 1) werden bis zu 2.3 Gew.-%  $H_2$  erreicht. Das reversible  $NaAlH_4/NaH + Al$ -System zeichnet sich demnach gegenüber dem  $Na_3AlH_6/3NaH + Al$ -System durch eine wesentlich höhere reversible  $H_2$ -Speicherkapazität aus. Demgegenüber steht der Nachteil, daß das System, wegen des hohen  $H_2$ -Gleichgewichtsdruckes (Abb. 6), für die Beladung mit Wasserstoff (bei z. B. 170 °C) relativ hohen Wasserstoffdrücken (z. B. 130-150 bar) bedarf (Beispiel 4, Abb. 4). Für das  $Na_3AlH_6/3NaH + Al$ -System ist dagegen charakteristisch, daß, wegen des relativ niedrigen  $H_2$ -Gleichgewichtsdruckes (Abb. 7; 32-34 bar bei 211 °C), die Wasserstoffbeladung unter erheblich niedrigeren Wasserstoffdrücken (z. B. 40-60 bar bei 200 °C; Beispiel 1, Abb. 3) erfolgen kann.

Die Bedingungen für die Wasserstoffbe- und -entladung der erfindungsgemäßen Alkalimetallalanat-Systeme (z. B. Gl. 9 und 10) bei einer bestimmten Temperatur richten sich nach den thermodynamisch bedingten und experimentell bestimmbar Wasserstoff-Gleichgewichtsdrücken (Abb. 6 und 7). Überschreitet der äußere  $H_2$ -Druck den Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck, so kommt es bei unbeladenem oder partiell beladenem Zustand des Systems zur  $H_2$ -Absorption. Im umgekehrten Falle, d. h., wenn der äußere  $H_2$ -Druck geringer als der Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck ist, erfolgt bei beladenem oder partiell beladenem Zustand des Systems die  $H_2$ -Desorption. Damit die Geschwindigkeit der  $H_2$ -Absorption oder -Desorption einen endlichen Wert annehmen kann, darf die Temperatur bei der die  $H_2$ - Be- oder -Entladung stattfindet nicht -100 °C unterschreiten. Zur Wasserstoffbeladung bei einer vorgegebenen Temperatur sind äußere  $H_2$ -Drucke von 0.1 bis 100 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes, bevorzugt jedoch von 2-3 bis 50 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes zu benutzen. Zur Wasserstoffentladung sind äußere  $H_2$ -Drucke von 0.1 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bis 0.1 bar, bevorzugt jedoch von 2-3 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bis -1 bar anzuwenden.

Von besonderem Interesse ist das KDI-Diagramm des Ti-dotierten  $Na_2LiAlH_6/2NaH + LiH + Al$ -System (Abb. 7, Beispiel 3), das bei 211 °C ebenfalls *nur ein* gut ausgeprägtes Druckplateau aufweist, das im Vergleich zu dem des  $Na_3AlH_6/3NaH + Al$ -Systems um ca. 20 bar zu geringerem Druck verschoben ist. Das Vorliegen von nur einem von  $Na_3AlH_6$  verschiedenem

Druckplateau im KDI-Diagramm von  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  belegt eindeutig, daß es sich hierbei um ein bisher unbekanntes, reversibles Metallhydrid-System mit einer maximalen  $\text{H}_2$ -Speicherkapazität von 2.9 Gew.-% (praktisch erreichbar bis zu 2.7 Gew.-%  $\text{H}_2$ ) und nicht etwa um ein Gemisch von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  und  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  handelt. Außerdem erkennt man anhand dieses Diagramms, daß durch partielle Substitution des Natriums in  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  durch Lithium eine gezielte, "maßgeschneiderte" Änderung des reversiblen  $\text{H}_2$ -Dissoziationsdruckes, d. h. der thermodynamischen Eigenschaften des vorliegenden Hydridsystems möglich ist. Solche gezielten Änderungen der thermodynamischen Parameter durch partiellen Austausch einer Metallkomponente waren bisher insbesondere bei dem reversiblen Metallhydrid-System  $\text{LaNi}_5\text{H}_6/\text{LaNi}_5$  möglich. Sie sind u.a. dadurch von technischer Bedeutung, daß die Kombination von zwei oder mehreren solcher Metallhydride mit verschiedenen  $\text{H}_2$ -Dissoziationsdrücken die Basis für das Funktionieren von Metallhydrid-Wärmepumpen (Sandrock 92, S. 234-237) darstellen.

Die KDI-Diagramme aller drei der untersuchten Systeme (Abb. 6 und 7) lassen außerdem zwei weitere, im Hinblick auf technische Anwendungen wichtige Merkmale dieser Systeme erkennen, nämlich die Abwesenheit der Hystereseeffekte (die  $\text{H}_2$ -Absorptionskurven stimmen mit denen der  $\text{H}_2$ -Desorption überein) und der nahezu horizontale Verlauf der  $\text{H}_2$ -Druckplateaus. Die Abwesenheit der Hystereseeffekte bedeutet, daß bei Wasserstoffbe- und -entladung dieser Systeme keine immanenten Druck- und damit Energieverluste auftreten. Der horizontale Verlauf der  $\text{H}_2$ -Druckplateaus hat zur Folge, daß bei einer konstanten Temperatur im Hydridbett, die Wasserstoffbe- und -entladung mit einem konstanten Wasserstoffdruck im Gasraum ablaufen können.

Die Abhängigkeit des  $\text{H}_2$ -Dissoziationsdruckes von der Temperatur der Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$ - und (Gl. 4)  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ -Systeme (Gl. 7) wurde anhand der KDI-Diagramme bei 180 und 211 °C experimentell ermittelt (Beispiele 1 und 4). Aufgrund der  $\text{H}_2$ -Dissoziationsdrucke ist die erste Dissoziationsstufe des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$ -Systems zu den sog. Tieftemperatur-Hydridsystemen und die zweite zu den Mitteltemperatur-Hydridsystemen (Buchner, 1982, S. 26-29) zuzurechnen. Das zweistufige reversible Ti-dotierte Metallhydrid-System  $\text{NaAlH}_4/\text{NaH} + \text{Al}$  (Gl. 6) besteht demnach aus einer Tieftemperatur- und einer Mitteltemperatur-Hydridstufe. Mit der vorliegenden Erfindung liegen erstmals reversible Tief- bzw.

Mitteltemperatur-Hydridsysteme auf Basis der Leichtmetalle Na, Li und Al vor. Ihre reversiblen  $H_2$ -Kapazitäten sind theoretisch und praktisch höher als die der bisher bekannten Tief- und Mitteltemperaturhydride (vgl. S. 2).

Die erfindungsgemäßen reversiblen Alkalimetallalanate sind als Wasserstoffspeichersysteme für mobile oder stationäre Zwecke geeignet. Ihre technischen Vorteile im Vergleich zu Hochtemperaturhydriden, wie z. B.  $MgH_2$ , liegen in der erheblich reduzierten Betriebstemperaturen (z. B. 150 statt  $\geq 300^\circ C$ ) und im Vergleich zu Tieftemperaturhydriden in den höheren  $H_2$ -Speicherkapazitäten und in den geschätzten niedrigeren Materialkosten. Wegen der relativ geringen Reaktionsenthalpie der Alkalimetallalanate (s. oben) und ihren niedrigen Betriebstemperaturen ist bei ihrem Einsatz als  $H_2$ -Speicher für z. B. Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren davon auszugehen, daß der Wasserstoffverbraucher genügend Abwärme auf einem für die Desorption des Wasserstoffs aus dem Alanat notwendigen Temperaturniveau liefern kann. So, z. B., liegt die Betriebstemperatur der Phosphorsäure-Brennstoffzelle,  $160^\circ C$ , in diesem Temperaturbereich (vgl. J. Bentley et al. *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.* 1994, 29th, 1103). Von Vorteil für den Antrieb von Brennstoffzellen ist außerdem die hohe Reinheit des aus dem Alanat desorbierten Wasserstoffs, wie insbesondere die Abwesenheit von Kohlenoxid.

Zur Erhöhung der Gesamtenergiedichte können Alkalimetallalanate als  $H_2$ -Speicher auf verschiedene Weise mit Magnesiumhydridspeichern kombiniert werden. Außerdem können sie gegebenenfalls als  $H_2$ -Zwischenspeicher bei der Hochtemperaturwärmespeicherung auf  $MgH_2/Mg$ -Basis dienen (vgl. A. Ritter, *VGB Kraftwerkstechnik* (engl. Ed.) 1992, 72, 311).

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf sie beschränkt zu sein. Sämtliche Versuche mit luftempfindlichen Stoffen wurden in einer Schutzatmosphäre, z. B. Argon, durchgeführt. Es wurden luft- und wasserfreie Lösungsmittel verwendet.

*Beispiel 1* ( $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  und mit  $\beta\text{-TiCl}_3$  dotiertes  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher)

$\text{Na}_3\text{AlH}_6$  wurde nach der Methode von Zakharkin et al. (*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, engl. ed. 1962, 145, 656) aus  $\text{NaAlH}_4$  und  $\text{NaH}$  in Heptan dargestellt. Hierzu wurde käufliches  $\text{NaAlH}_4$  durch Lösen in THF und Ausfällung mit Ether (Clasen, *Angew. Chem.* 1961, 73, 322) gereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuum zeigte das erhaltene kristalline  $\text{NaAlH}_4$  im IR-Spektrum (KBr) sehr breite Hydridbanden im Bereich um 720, 900 und 1670  $\text{cm}^{-1}$ ; Banden von komplexiertem THF oder Ether sind im Spektrum nicht vorhanden. Elementaranalyse (berechnete Werte für  $\text{NaAlH}_4$ ): Na 42.71 (42.75), Al 49.46 (49.96), H 7.62 (7.47), C 0.28 (0.0) %. Die Alkohololyse von  $\text{NaAlH}_4$  lieferte 99.3 % der berechneten Menge Wasserstoff.

16.57 g (0.31 mol) des gereinigten  $\text{NaAlH}_4$  und 14.87 g (0.62 mol)  $\text{NaH}$  (Fluka) wurden in 120 ml n-Heptan suspendiert und die Suspension in einem Autoklaven bei einem  $\text{H}_2$ -Druck von 140 bar und 162 °C (Innentemperatur) während 72 h intensiv gerührt.  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  wurde durch Filtration vom Lösungsmittel abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 30.90 g eines hellgrauen feinen Pulvers.  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  wurde durch Röntgenpulveranalyse und IR-Spektrum (KBr: sehr breite Banden bei 500-1000 und um 1300  $\text{cm}^{-1}$ ; die Bande bei ~ 1700  $\text{cm}^{-1}$ , s. oben, fehlt) identifiziert. Elementaranalyse von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  (berechnete Werte): Na 67.27 (67.62), Al 26.15 (26.45), H 5.84 (5.93), C 0.88 (0.0) %. Thermovolumetrische Analyse einer ~ 1 g Probe (4 °C/min bis 270 °C; *Chem. Ing. Tech.* 1983, 55, 156) ergab 96 % der für die Dissoziation zu  $3\text{NaH} + \text{Al}$  (Gl. 7) berechneten Menge Wasserstoff.

Zur Dotierung mit Titan wurden 15.99 g (157 mmol)  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  mit 0.48 g (3.1 mol)  $\beta\text{-TiCl}_3$  vermischt und mit 30 ml Ether versetzt. Die gerührte Suspension nahm sofort eine tiefbraune Farbe an und es begann die  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Bis zur Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung (40 min) setzte die gerührte Suspension 110 ml (4.6 mmol)  $\text{H}_2$  frei. Der Ether wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 16.46 g des Ti-dotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  als braunes, luftempfindliches Pulver, das im IR-Spektrum mit  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  (s. oben) übereinstimmte. Elementaranalyse (berechnete Werte): Na 65.92 (65.63), Al 24.75 (25.68), H 5.28 (5.76) Ti 1.28 (0.91), Cl 1.86 (2.02), C 0.74 (0.0) %. Thermovolumetrische Analysen (s. oben) bis 270 bzw. 500 °C ergaben 97 bzw. 98 % der

für die Dissoziation zu  $3\text{NaH} + \text{Al}$  bzw. zu  $3\text{Na} + \text{Al}$  berechneten Menge Wasserstoff. Die thermovolumetrische Kurve des Ti-dotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  zu  $3\text{NaH} + \text{Al}$  ist um ca.  $50^\circ\text{C}$  zu niedrigeren Temperaturen verschoben im Vergleich zu der des reinen  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ .

Um die Eignung als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher zu testen, wurden jeweils 2.6 g Proben von reinem und von Ti-dotiertem  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  unter gleichen Bedingungen einer Serie von Dehydrier-Rehydrierzyklen (Zyklentests) unterworfen. Die Zyklentests in diesem Beispiel wurden in sog. offenen System durchgeführt, d. h., daß bei jeder Hydrierung frischer Wasserstoff (technischer Wasserstoff 99.9 %) einem Wasserstoffdruckbehälter entnommen wurde und bei jeder Dehydrierung Wasserstoff gegen Normaldruck desorbiert wurde.

Dehydrierung: Die Probe wird mit  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  von Raumtemperatur auf  $270^\circ\text{C}$  aufgeheizt und danach die Temperatur bis zum Ende der  $\text{H}_2$ -Entwicklung konstant gehalten; der zeitliche Verlauf der  $\text{H}_2$ -Entwicklung zusammen mit der Innentemperatur der Probe kann mit Hilfe einer automatischen Gasbürette (*Chem. Ing. Tech.* 1983) aufgezeichnet werden. Die Hydrierung wird während  $5\frac{1}{2}$  h bei  $200^\circ\text{C}$  bei einem abnehmenden  $\text{H}_2$ -Druck im Autoklaven von 60 auf  $\sim 40$  bar durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffspeicherkapazität (gemessen anhand der bei der Dehydrierung abgegebenen Menge Wasserstoffs) von der Zyklenzahl des reinen und des Ti-dotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  zeigt die Abb. 3. Unter den angegebenen Bedingungen liegt der reversible  $\text{H}_2$ -Gehalt des Ti-dotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6/3\text{NaH} + \text{Al}$ -Systems bei 2.1-2.5 Gew.-% (theoretischer  $\text{H}_2$ -Gehalt 2.84 Gew.-%) und ist deutlich höher als der des undotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ . Außerdem zeigt das Ti-dotierte  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  gegenüber dem reinen  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  eine erheblich bessere Zyklusstabilität.

*Beispiel 2* (reines und mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  dotiertes  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher; Geschwindigkeit der  $\text{H}_2$ -Desorption in Abhängigkeit von der Temperatur; 100-Zyklentest)

9.58 g (94 mmol)  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  (Beispiel 1) wurden in 30 ml Ether suspendiert und die Suspension unter Rühren (mit einer Spritze durch ein Septum) mit 0.64 ml (1.9 mmol, 2 mol-%) Titan-tetra-n-butylat ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) versetzt. Die  $\text{H}_2$ -

Entwicklung (vgl. Beispiel 1) betrug 93 ml ( $2.1 \text{ H}_2/\text{Ti}$ ). Nach dem Eindampfen des Ethers im Vakuum verblieb 10.13 g des Ti-dotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ .

Zur Charakterisierung als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher, wurden von reinem und von Ti-dotiertem  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  die Geschwindigkeiten der  $\text{H}_2$ -Desorption bei Temperaturen von 140, 160, 180 und 200 °C gemessen. Hierzu wurden jeweils 1.75 g der in Glasgefäßen befindlichen Proben des Alanats in den auf die jeweilige Temperatur vorgeheizten Ofen gebracht und der zeitliche Ablauf der  $\text{H}_2$ -Entwicklung mit Hilfe einer an das Glasgefäß angeschlossenen automatischen Glasbürette (*Chem. Ing. Techn.* 1983; s. Abb. 1) aufgezeichnet. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, bewirkt die Ti-Dotierung eine dramatische Verbesserung der  $\text{H}_2$ -Desorptionsfähigkeit des  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ .

Eine weitere (7.41 g) Probe des mit 2 mol.-%  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  dotierten  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  (s. oben) wurde in geschlossenem System einem 100-Zyklen dauernden Dehydrier-Rehydrier-Test unterzogen. Dabei befand sich die Probe (die vorher zu Tabletten von ca. 1.0 g/ml verpresst wurde) in einem 45 ml fassenden Autoklaven, der über eine Kapillare an ein 100 ml Druckgefäß angeschlossen wurde. Zu bestimmten Zeitabständen wurde der Autoklav abwechselnd für die Dehydrierung während  $1\frac{1}{4}$  h auf 230 °C aufgeheizt und für die Rehydrierung verschieden lange bei 170 °C gehalten. Die Variation des  $\text{H}_2$ -Drucks im System im Bereich zwischen 30 und 42 bar, wurde mit Hilfe eines Druck-Spannung-Umsetzers zusammen mit der Temperatur des Autoklaven auf einem 2-Kanal-Schreiber aufgezeichnet. Anhand der Druckvariation im System konnte bei dem 100-Zyklentest für Hydrierzeiten von  $1\frac{1}{4}$  bzw.  $4\frac{1}{2}$  h die reversible  $\text{H}_2$ -Kapazität der Probe von 1.64–1.83 bzw. 1.79–2.06 Gew.-% ermittelt werden.

*Beispiel 3 (mit  $\beta\text{-TiCl}_3$  dotiertes  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  als reversibler  $\text{H}_2$ -Speicher)*

$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  wurde durch Umsetzung von  $\text{NaAlH}_4$  mit NaH und LiH im Molverhältnis 1:1:1 in n-Heptan dargestellt. Aus 6.79 g (126 mmol)  $\text{NaAlH}_4$ , 3.04 g (127 mmol) NaH und 0.97 g (122 mmol) LiH in 90 ml n-Heptan wurden, analog Beispiel 1, 11.08 g  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  als hellgraues, feines Pulver erhalten. Das IR-Spektrum des  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  stimmte mit dem des  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  (Beispiel 1) überein (IR-spektroskopische Hinweise für NaH, LiH oder  $\text{NaAlH}_4$  waren nicht vorhanden).

Elementaranalyse (berechnete Werte für  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ ): Na 53.98 (53.50), Al 29.87 (31.39), Li 7.88 (8.08), H 6.50 (7.04), C 1.56 (0.0) %. Thermovolumetrische Analyse (vgl. Beispiel 1) bis 500 °C ergab 98 % der für die Dissoziation zu  $2\text{Na} + \text{LiH} + \text{Al}$  berechneten Menge Wasserstoff.

5.87 g (68 mmol)  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  wurden wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 2 mol-% (1.4 mmol, 0.22 g)  $\beta\text{-TiCl}_3$  in Ether dotiert.  $\text{H}_2$ -Entwicklung bei der Dotierung: 2.1 mmol. Elementaranalyse der erhaltenen 6.03 g des Ti-dotierten  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  (berechnete Werte in Klammern): Na 51.06 (51.64), Al 30.17 (30.30), Li 7.59 (7.80), H 5.96 (6.79), Ti 1.05 (1.08), Cl 2.46 (2.39), C 1.71 (0.0) %. Das KDI-Diagramm des Ti-dotierten  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  bei 211 °C ist in Abb. 7 dargestellt. Ti-dotiertes  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$  wurde unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1, einem 28-Zyklen dauernden Test unterzogen. Wie die Abb. 9 zeigt, liegt der reversible  $\text{H}_2$ -Gehalt dieses Systems zwischen 2.10 und 2.51 Gew.-%. Bei einer Hydrierdauer von 16 h kann die  $\text{H}_2$ -Kapazität von bis zu 2.7 Gew.-% erreicht werden.

**Beispiel 4** ( $\text{NaAlH}_4$  und mit  $\beta\text{-TiCl}_3$  dotiertes  $\text{NaAlH}_4$  als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher)

26.83 g (0.50 mol) des gereinigten  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 1) wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 2 mol-% (10.2 mmol, 1.58 g)  $\beta\text{-TiCl}_3$  in 150 ml Ether dotiert. Die  $\text{H}_2$ -Entwicklung bei der Dotierung von 14.6 mmol läßt auf eine Reduzierung des Titans bis zur nullwertigen Stufe schließen. Elementaranalyse der erhaltenen 28.33 g des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  (berechnete Werte): Na 41.80 (40.27), Al 46.81 (47.26), H 6.95 (7.06), Ti 1.46 (1.68), Cl 2.79 (3.73), C 0.20 (0.0) %. Das IR-Spektrum des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  stimmt mit dem des reinen  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 1) überein. Thermovolumetrische Analysen (vgl. Beispiel 1; 4 °C/min) bis 200, 270 bzw. 500 °C ergaben 104, 96 bzw. 97 % der für die Dissoziation zu  $1/3 \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3 \text{Al}$  (nachgewiesen durch IR- und Röntgenpulveranalyse),  $\text{NaH} + \text{Al}$  (Röntgenpulveranalyse) bzw.  $\text{Na} + \text{Al}$  berechneten Menge Wasserstoff. Die thermovolumetrische Kurve des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  bis 200 °C ist um 85 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben im Vergleich zu der des reinen  $\text{NaAlH}_4$ .

Der Verlauf der Zykletests, durchgeführt an Proben (2.4 g) des reinen und des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  unter verschiedenen Hydrierbedingungen (Dehydrierung



durchgeführt wie im Beispiel 1) zeigt die Abb. 4. Das KDI-Diagramm des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  ist in Abb. 6 dargestellt.

*Beispiel 5 (mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  dotiertes  $\text{NaAlH}_4$  als reversibler  $\text{H}_2$ -Speicher)*

Die Dotierung von  $\text{NaAlH}_4$  mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  in Ether wurde analog wie im Beispiel 2 durchgeführt. Ansatz: 10.96 g (203 mmol) des gereinigten  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 1), 25 ml Ether, 1.39 ml  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (2 mol-%). Wasserstoffentwicklung: 205 ml (2.1  $\text{H}_2/\text{Ti}$ ). Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 12.40 g des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  erhalten. Die Bestimmung der Geschwindigkeit der  $\text{H}_2$ -Desorption an Proben (1.35 g) des Ti-dotierten und des undotierten  $\text{NaAlH}_4$  bei verschiedenen Temperaturen wurde wie im Beispiel 2 durchgeführt. Die Meßergebnisse (Abb. 2) zeigen u. a., daß das Ti-dotierte  $\text{NaAlH}_4$  bereits bei 160 °C innerhalb von wenigen Stunden 4.5 Gew.-%  $\text{H}_2$  liefert.

Eine weitere Probe des gereinigten  $\text{NaAlH}_4$  (2.42 g, 44.8 mmol) wurde wie im Beispiel 2 beschrieben mit 2 mol-%  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  dotiert, wobei Pentan (10 ml) anstelle von Ether als Lösungsmittel verwendet wurde. Nach einstündigem Rühren des Ansatzes bei Raumtemperatur wurde eine Gasentwicklung von 42 ml festgestellt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum verblieben 2.61 g des Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  in Form eines braunen Pulvers. Dieses lieferte bei der Thermolyse (bis 270 °C, vgl. Beispiel 1) 1.56 l  $\text{H}_2$  (20 °C/1 bar) entsprechend 5.0 Gew.-%  $\text{H}_2$ . Den Verlauf der Rehydrierung des so erhaltenen Feststoffes bei 170 °C/152 bar  $\text{H}_2$  (Anfangsdruck) im Vergleich zur Rehydrierung der entsprechend thermolysierten Proben des mit 2 mol-%  $\beta\text{-TiCl}_3$  dotierten und des undotierten  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 4), zeigt die Abb. 5. Nach 15 h unter den angegebenen Bedingungen erreicht die mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ -dotierte Probe einen Rehydriergrad von 78 % (3.9 Gew.-%  $\text{H}_2$ ). Die entsprechenden Werte für die mit  $\beta\text{-TiCl}_3$ -dotierte bzw. undotierte Probe betragen 78 % (3.9) bzw. 15 % (0.8 %).

*Beispiel 6* (mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  dotiertes  $\text{NaAlH}_4$  als reversibler  $\text{H}_2$ -Speicher; Dotierung ohne Lösungsmittel)

2.34 g (43.3 mmol) des gereinigten  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 1) wurden in fester Form mit einem Magnetrührkern aufgewirbelt und mit einer Spritze durch ein Septum mit 0.30 ml (0.88 mmol) Titantrabutylat versetzt. Das anfänglich weiße Natriumalanat färbte sich hierdurch hellbraun und es kam innerhalb von 40 min zu einer Wasserstoffentwicklung von 24 ml (= 2.3 H/Ti). 2.49 g dieses Materials wurden daraufhin als reversibler Wasserstoffspeicher eingesetzt. Die Thermolyse bis 270 °C (vgl. Beispiel 1) lieferte 1.46  $\text{H}_2$  (20 °C/1 bar) entsprechend 4.9 Gew.-%. Der Rückstand wurde in 15 h bei 170 °C zwischen 143 und 120 bar rehydriert und einer erneuten Thermolyse - wie oben - unterzogen. Der reversible  $\text{H}_2$ -Gehalt betrug 3.6 Gew.-%, entsprechend einem Rehydriergrad von 74%.

*Beispiele 7-25*

Jeweils 1.3 g des gereinigten  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 1) wurden in 20 ml Ether suspendiert und die gerührte Suspension mit 5 mol-% (bezogen auf  $\text{NaAlH}_4$ ) der jeweiligen Metallverbindung versetzt. Nach 20-60 min (Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung) wurde das Lösungsmittel abgedampft und die Rückstände im Vakuum getrocknet. Diese wurden der im Beispiel 1 beschriebenen Thermolyse bis 270 °C unterworfen und die dabei entwickelten  $\text{H}_2$ -Volumina (Tabelle 1, Spalte "1. Thermolyse") ermittelt. Die Feststoffe wurden anschließend in einem Autoklaven während 24 h bei 120 °C und 150 (Anfangsdruck) bis minimal 130 bar  $\text{H}_2$ -Druck hydriert und darauf erneut bis 270 °C thermolysiert. Das Verhältnis der  $\text{H}_2$ -Volumina der 2. zu der 1. Thermolyse (in %) ergeben die in Tabelle 1 angegebenen Rehydrierungsgrade.

*Beispiel 26* (mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  und  $\text{LaNi}_5$  dotiertes  $\text{NaAlH}_4$  als reversible  $\text{H}_2$ -Speicher)

Eine Probe des gereinigten (vgl. Beispiel 1)  $\text{NaAlH}_4$  (1.87 g, 34.6 mmol) wurde in fester Form mit 380 mg (17 Gew.-%)  $\text{LaNi}_5$ -Pulver (Alfa, 99.5%) verrührt und darauf wie im Beispiel 2 beschrieben mit 2 mol %  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  in 20 ml Ether dotiert. Wasserstoffentwicklung: 34.6 ml (2.1  $\text{H}_2$ /Ti). Nach dem Abdampfen des Ethers und Trocknen im Vakuum, wurden 2.48 g des mit  $\text{LaNi}_5$  und  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  dotierten

$\text{NaAlH}_4$  erhalten. Die Thermolyse bis 270 °C (wie in Beispiel 1) lieferte 4.1 Gew.-%  $\text{H}_2$ . Nach der Hydrierung der dehydrierten Probe (120 °C/110-90 bar  $\text{H}_2$ /24 h) wurde bei der erneuten Thermolyse bis 270 °C ein  $\text{H}_2$ -Gehalt von 3.1 Gew.-% festgestellt, entsprechend einem Rehydriergrad von 76 %. Im Vergleich dazu zeigte eine nur mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  dotierte Probe von  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 5) unter den gleichen Bedingungen einen Rehydriergrad von nur 60 %.

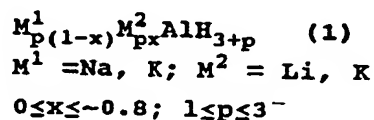
Tabelle 1. Rehydriergrade<sup>a)</sup> des dehydrierten NaAlH<sub>4</sub> in Abhängigkeit vom Dotierungsmittel

Bei- spiel No.	Dotierungs- mittel <sup>b)</sup>	1. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew.-% H <sub>2</sub> ]	2. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew.-% H <sub>2</sub> ]	Rehydrier- grad [%]	Bei- spiel No.	Dotierungs- mittel <sup>b)</sup>	1. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew.-% H <sub>2</sub> ]	2. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew.-% H <sub>2</sub> ]	Rehydrier- grad [%]
7	—	5.52	0.55	10	17	NbCl <sub>3</sub>	4.59	1.91	42
8	TiCl <sub>4</sub>	4.51	2.85	63	18	YCl <sub>3</sub>	4.59	2.20	48
9	β-TiCl <sub>3</sub>	4.75	2.96	62	19	LaCl <sub>3</sub>	4.56	2.62	57
10	HTiCl <sub>3</sub> ·0.5THF	5.00	3.07	61	20	CeCl <sub>3</sub>	4.53	2.47	54
11	Ti(OBu) <sub>4</sub>	4.23	2.60	61	21	PrCl <sub>3</sub>	4.51	2.64	59
12	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	4.48	2.34	52	22	NdCl <sub>3</sub>	4.54	3.10	68
13	ZrCl <sub>4</sub>	4.71	2.59	55	23	SmCl <sub>3</sub>	4.42	2.77	63
14	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	4.40	2.89	66	24	FeCl <sub>2</sub>	4.65	2.13	46
15	VCl <sub>3</sub>	4.81	2.65	55	25	NiCl <sub>2</sub> ·1.5THF	4.69	2.24	48
16	Cp <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub>	4.47	2.11	47					

a) Hydrierbedingungen: 120 °C/150-130 bar H<sub>2</sub>/24 h.- b) Jeweils 5 mol % bezogen auf NaAlH<sub>4</sub>.- c) Von Raumtemperatur bis 270 °C mit 4 °C/min; danach 270 °C bis zur Beendigung der H<sub>2</sub>-Entwicklung.

## ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß als reversible Wasserstoff-Speichermaterialien die komplexen Alkalimetall-Aluminiumhydride (Alkalimetallalanate) der allgemeinen Formel 1 verwendet werden.



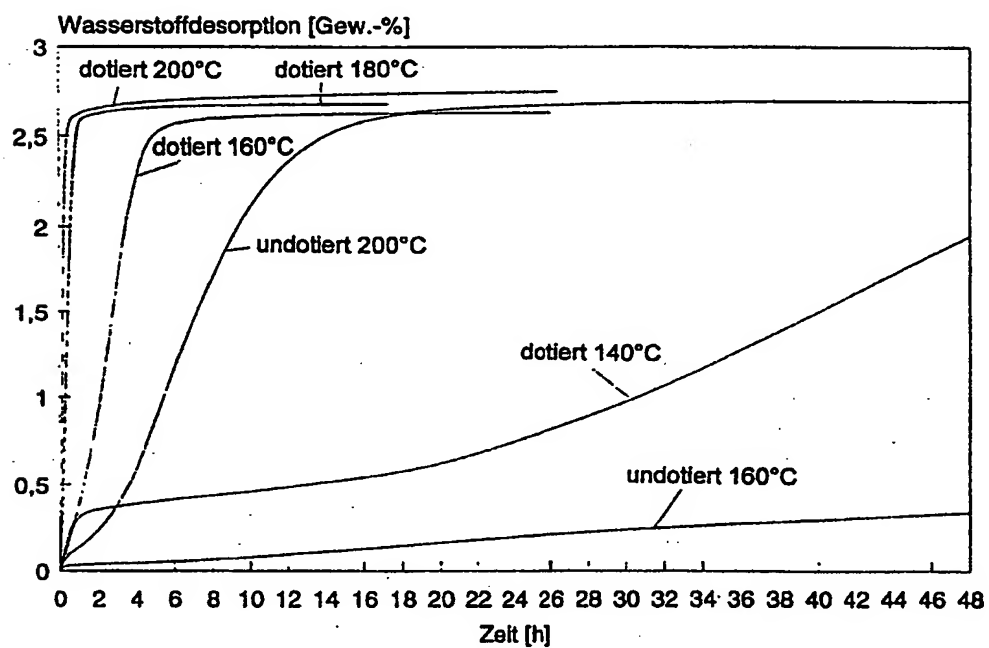
2. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung ihrer Wasserstoff-Speichereigenschaften die reversiblen Wasserstoff-Ent- und -Beladungsreaktionen (Wasserstoff-Desorption bzw. -Absorption) der Alkalimetallalanate 1 katalysiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Katalyse der Wasserstoff-Desorption bzw. -Absorption, die Alkalimetallalanate 1, durch Umsetzung bzw. durch mechanisches Verrühren mit Verbindungen der Übergangsmetalle der dritten bis fünften Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen dotiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Dotierung bevorzugt Alkoholate, Halogenide, Hydride sowie metallorganische und intermetallische Verbindungen der genannten Metalle oder ihre Kombinationen verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierungsmittel in Mengen von 0.2 bis 10 mol% bezogen auf Alkalimetallalanate, bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 mol-% bezogen auf 1, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffbe- bzw. -entladung bei Temperaturen von >100 bis 300 °C stattfindet.
9. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffbeladung bei H<sub>2</sub>-Drücken von 0.1 bis 100 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bei der vorgegebenen Temperatur, bevorzugt bei 2-3 bis 50 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffentladung bei H<sub>2</sub>-Drücken von 0.1 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bis 0.1 bar, bevorzugt bei 2-3 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bis -1 bar, durchgeführt wird.
11. Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>.
12. Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihre Kombinationen.
13. Verwendung von Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> oder Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels

und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen als reversible Wasserstoffspeicher.

14. Verwendung von  $\text{NaAlH}_4$  oder  $\text{NaAlH}_4$  dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen als reversible Wasserstoffspeicher.
15. Verwendung von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  oder  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen als reversible Wasserstoffspeicher.
16.  $\text{NaAlH}_4$  dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen.
17.  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen.

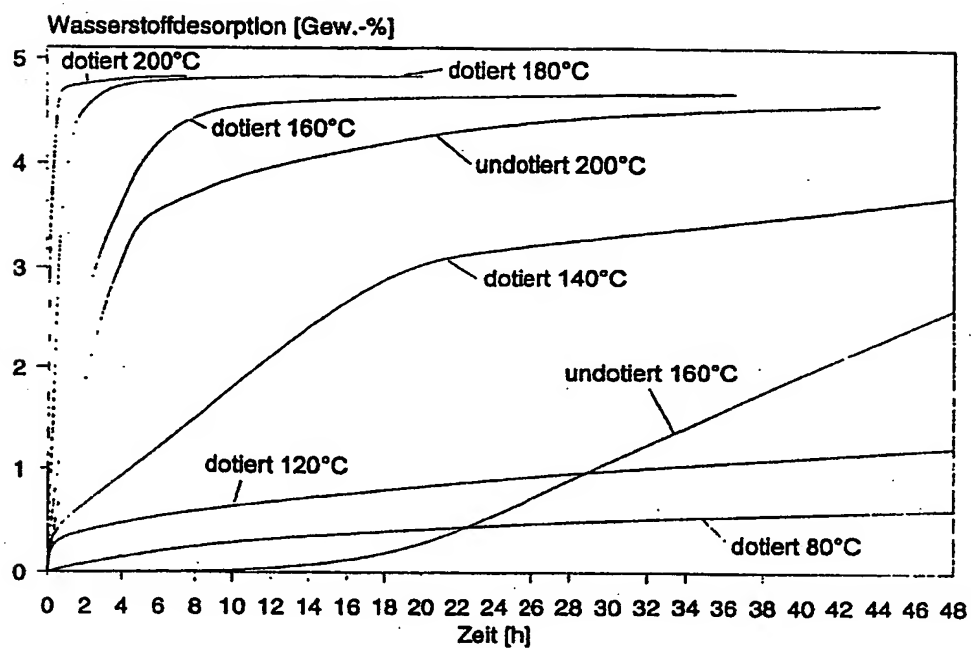
## $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ $\text{H}_2$ -Desorption bei Normaldruck



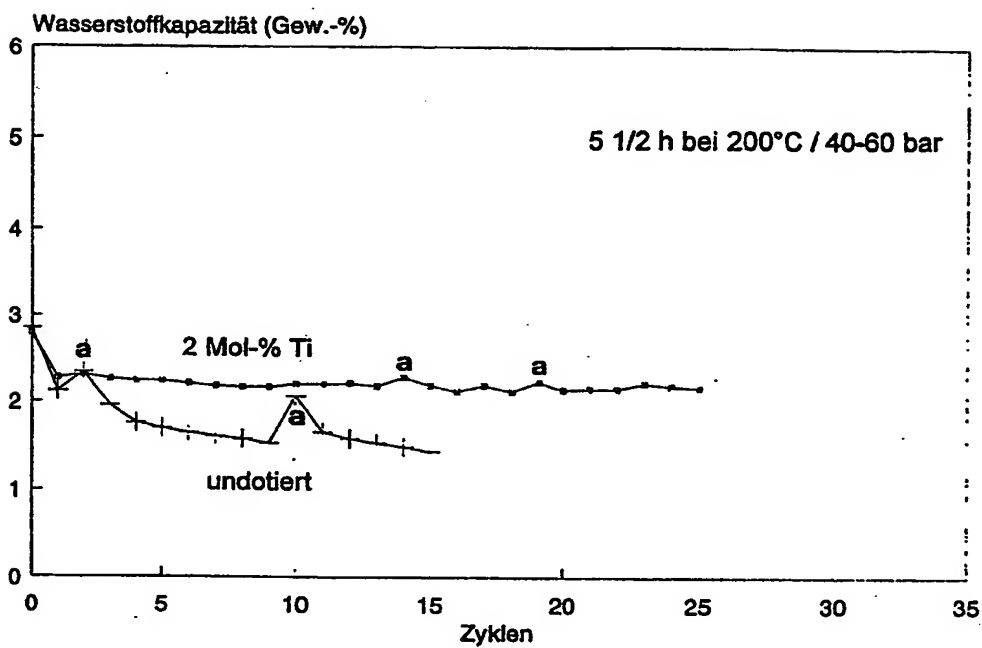
Ausgangsmaterial (unzyklisiert)  
Dotierungsmittel: 2 Mol-%  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$



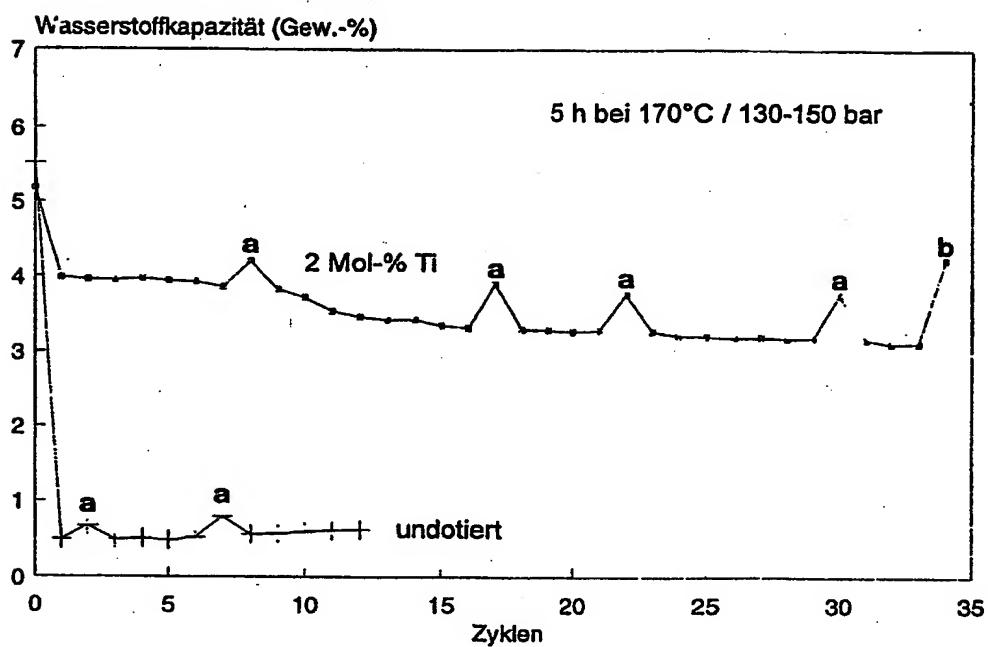
# $\text{NaAlH}_4$ H<sub>2</sub>-Desorption bei Normaldruck



Ausgangsmaterial (unzyklisiert)  
Dotierungsmittel: 2 Mol-%  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

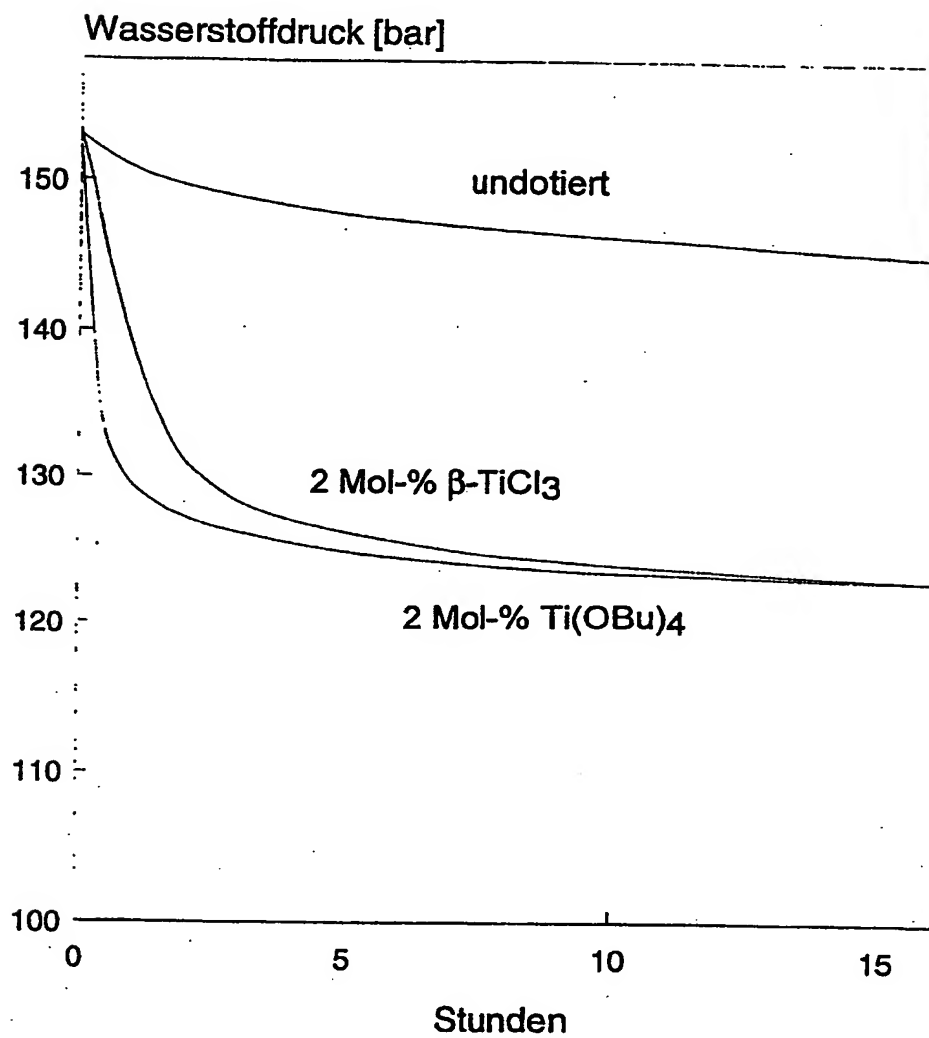
Zyklisierungsstabilität  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ 

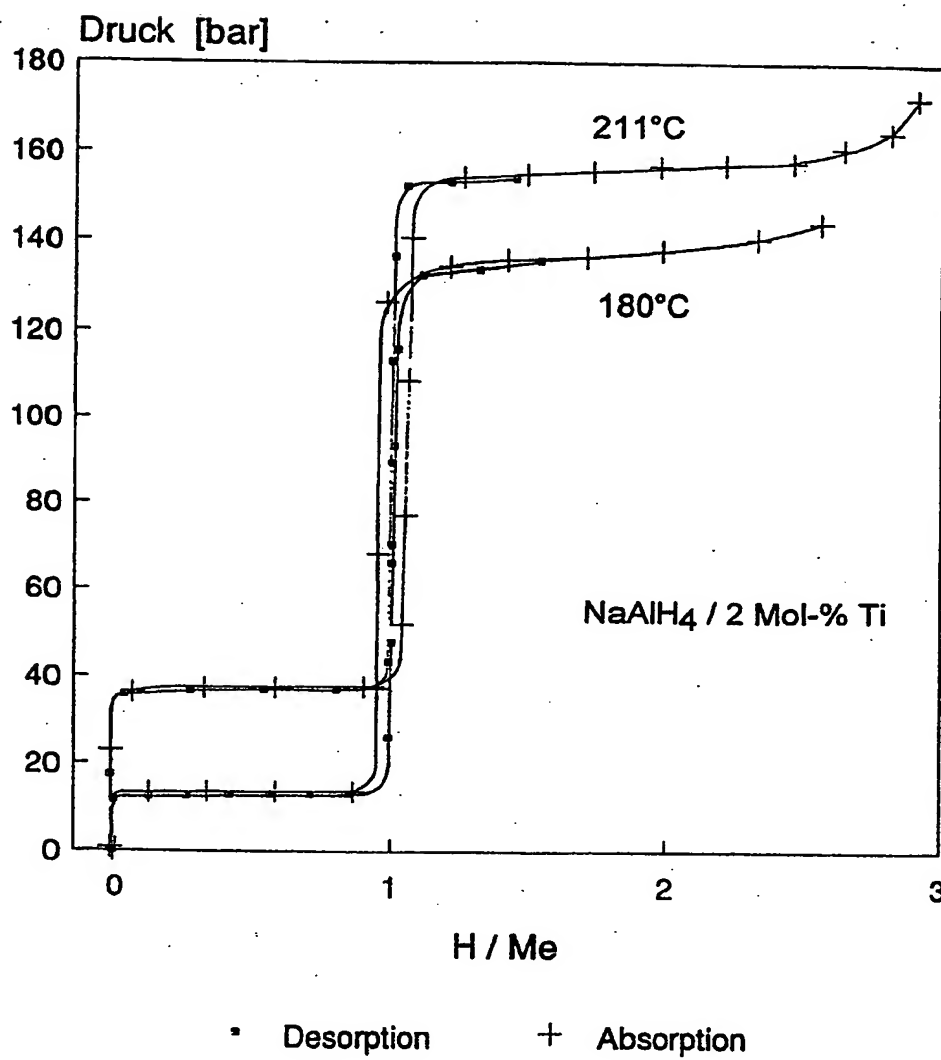
a) Hydrierdauer : 16 h

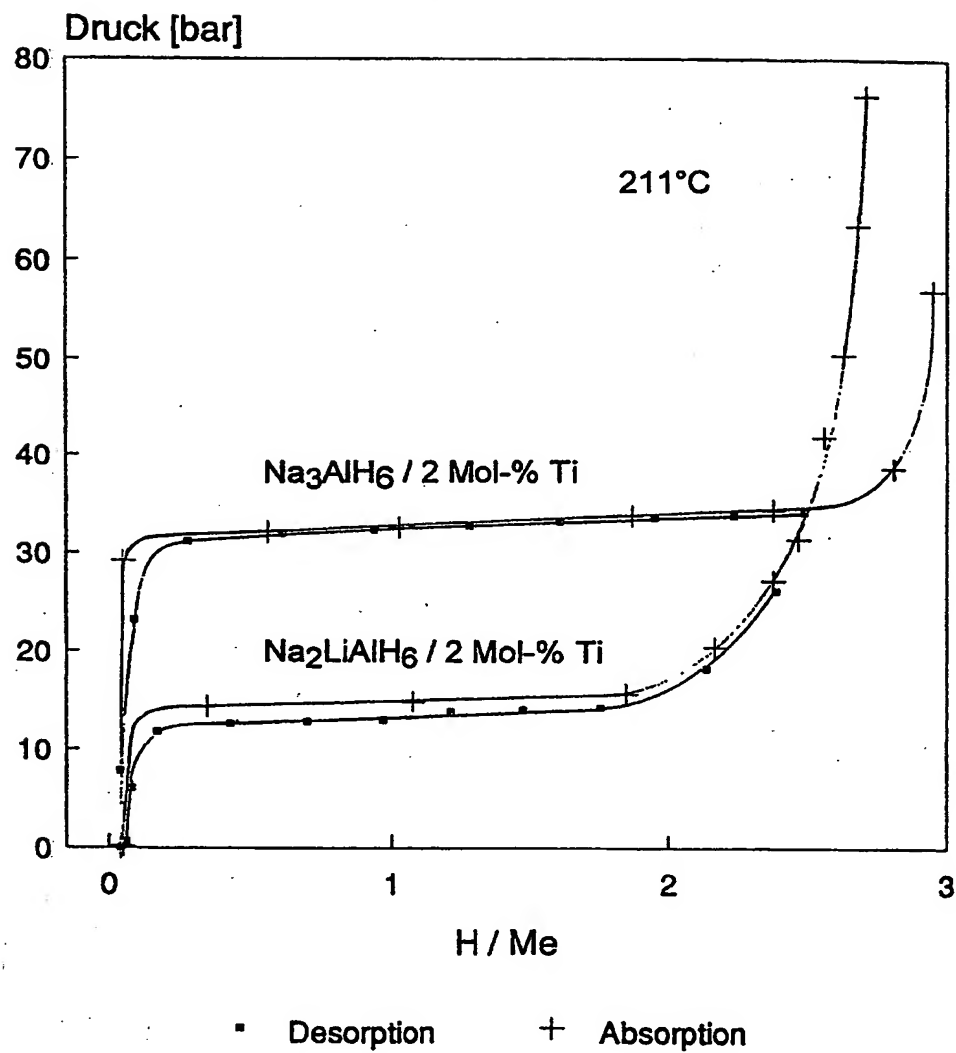
Zyklisierungsstabilität  $\text{NaAlH}_4$ 

- a) Hydrierdauer : 21 h  
b) Hydrierdauer : 100 h

Wasserstoffbeladung von dehydriertem  
Natriumalanat bei 170°C







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/03076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,19 09 732 (GROSSE , ARISTID VICTOR) 19 February 1970 see page 7, line 7 - page 10, line 7 ---	1
A	US,A,3 931 395 (BECKERT WERNER F ET AL) 6 January 1976 see claims 1,6 ---	1
A	US,A,3 313 598 (MARTIN E. GLUCKSTEIN) 11 April 1967 see claim 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 1996

Date of mailing of the international search report

19.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/03076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1909732	19-02-70	FR-A- 2011354	27-02-70
US-A-3931395	06-01-76	US-A- 3862052	21-01-75
US-A-3313598	11-04-67	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03076

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,19 09 732 (GROSSE , ARISTID VICTOR) 19.Februar 1970 siehe Seite 7, Zeile 7 - Seite 10, Zeile 7 ---	1
A	US,A,3 931 395 (BECKERT WERNER F ET AL) 6.Januar 1976 siehe Ansprüche 1,6 ---	1
A	US,A,3 313 598 (MARTIN E. GLUCKSTEIN) 11.April 1967 siehe Anspruch 1 -----	1

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>	
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>17.10.1996</p>		<p>Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p>19.11.96</p>	
<p>Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde</p> <p>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p>Clement, J-P</p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03076

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1909732	19-02-70	FR-A- 2011354	27-02-70
US-A-3931395	06-01-76	US-A- 3862052	21-01-75
US-A-3313598	11-04-67	KEINE	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-510133

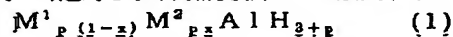
(43)公表日 平成11年(1999)9月7日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 B 6/24		C 0 1 B 6/24	
B 0 1 J 20/08		B 0 1 J 20/08	C
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	A
6/00		6/00	A
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)			
(21)出願番号	特願平9-506267	(71)出願人	シュトゥディエンゲゼルシャフト・コー レ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツン グ ドイツ連邦共和国デー-45470ミュールハ イム、カイザー-ビルヘルム-ブラッツ1 番
(86) (22)出願日	平成8年(1996)7月12日	(72)発明者	ボクダノビック, ポリスラフ ドイツ連邦共和国デー-45470ミュールハ イム、カイザー-ビルヘルム-ブラッツ1 番
(85)翻訳文提出日	平成10年(1998)1月19日	(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(86)国際出願番号	PCT/EP96/03076		
(87)国際公開番号	WO97/03919		
(87)国際公開日	平成9年(1997)2月6日		
(31)優先権主張番号	19526434.7		
(32)優先日	1995年7月19日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 可逆的な水素貯蔵のための方法

(57)【要約】

本発明の可逆的な水素貯蔵方法は、一般式(1):



[式中、 $M^1=Na, K$ ;  $M^2=Li, K$ ;  $0 \leq x \leq 0.8$ ;  $1 \leq p \leq 3$ ]で示される複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート)を可逆的な水素貯蔵材料として用いることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

1. 可逆的な水素貯蔵のための方法であって、以下の一般式(1)：



[式中、 $M^1=Na、K$ ； $M^2=Li、K$ ； $0 \leq x \leq 0.8$ ； $1 \leq p \leq 3$ ]

で示される複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート)を可逆的な水素貯蔵材料として用いることを特徴とする方法。

2. アルカリ金属アラナート(1)の可逆的な水素充填および水素脱充填反応(水素脱着および水素吸収)を、水素貯蔵特性を改善するために触媒させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 水素脱着および水素吸収を触媒させるために、アルカリ金属アラナート(1)を、周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物と反応させるかまたは機械的に攪拌することによってドーブ処理することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

4. 列挙した金属のアルコラート、ハロゲン化物、水素化物および有機金属および金属間化合物またはその組合せ物を好ましくはドーブ処理のために用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の方法。

5. 有機溶媒中でドーブ処理を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

6. 無溶媒下にドーブ処理を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

7. ドーブ物質を、アルカリ金属アラナート(1)を基準に0.2～10モル%の量で、好ましくは(1)を基準に1～5モル%の量で用いることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の方法。

8. 水素充填および水素脱充填を、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の方法。

9. ある温度で水素平衡圧よりも0.1～100バール高い $H_2$ 圧力で、好ましくは水素平衡圧よりも2～50バール高い $H_2$ 圧力で水素充填を行うことを特徴

とする請求項1～8のいずれかに記載の方法。

10. 水素平衡圧より0.1バール低い圧力～0.1バールの $H_2$ 圧力で、好ましくは水素平衡圧より2～3バール低い圧力～1バールの $H_2$ 圧力で水素脱充填を行うことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の方法。

11.  $Na_2LiAlH_6$ 。

12. 周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された  $Na_2LiAlH_6$ 。

13.  $Na_2LiAlH_6$ または周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された  $Na_2LiAlH_6$ の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。

14.  $NaAlH_4$ または周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された  $NaAlH_4$ の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。

15.  $Na_3AlH_6$ または周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された  $Na_3AlH_6$ の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。

16. 周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された  $NaAlH_4$ 。

17. 周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された  $Na_3AlH_6$ 。

## 【発明の詳細な説明】

## 可逆的な水素貯蔵のための方法

本発明は、複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート)の形態での、可逆的な水素貯蔵のための方法に関する。

現在、当分野で使用されている水素貯蔵のための方法は、加圧タンクにおいて圧縮ガスとして、ガス貯蔵器において常圧で、および、低温( $\leq 20\text{ K}$ )で液体水素として貯蔵される方法が多い。

より最近になって、特に水素を燃料(可燃性)として使用するために開発された水素貯蔵( $\text{H}_2$ 貯蔵)のための方法は、金属水素化物の可逆的な熱解離に基づいている[ $\text{MH}_n$ 、式1；ブッフナー(H. Buchner)、「金属水素化物におけるエネルギー貯蔵」、シュプリンガーフェルラーク(Springer-Verlag)、1982；ザンドロック(G. Sandrock)ら、「金属間化合物IIにおける水素」中、197頁、シュラップバック(L. Schlapbach)編、シュプリンガーフェルラーク、1992]。静的または動的使用のための $\text{H}_2$ 貯蔵に加えて、可逆的な金属水素化物/金属の系(式1)を、多数の他の潜在的または既の実現している応用分野、例えば水素の分離、精製および圧縮、熱貯蔵、熱変換および冷却(熱ポンプ)のために、および電池用電極として、技術的に使用することができる。



[式中、Mは金属、金属合金、金属間化合物である]

金属水素化物の形態での可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵は、通常の貯蔵方法を越えるいくつかの利点を有している。圧縮 $\text{H}_2$ ガスに比べて、金属水素化物は、達成しうる体積貯蔵密度の点で相当に有利である。さらに金属水素化物は、安全性の点で、その水素解離圧力が同一濃度の加圧水素と比較して10の累乗で低いという利点を有する。水素化物容器で達成しうる $\text{H}_2$ 体積密度は、高価であり扱いにくい低温技術の使用を必要とすることなく、液体水素容器の体積密度に達する。後者の欠点は、特に、液体水素のエネルギー1単位の回収に2.5～5倍の一次エネルギーの経費が必要になるということからわかる。

液体水素と比較したときの、 $\text{H}_2$ 貯蔵材料として現在既知の可逆性金属水素化

物の主な欠点は、貯蔵材料の重量あたりの比較的低い貯蔵密度(金属水素化物中の $H_2$ の重量%で表す)である。水素化マグネシウム( $MgH_2$ 、7.6重量%の $H_2$ )およびマグネシウム合金の水素化物( $Mg_2NiH_4$ 、3.7重量%の $H_2$ )は、この点では液体水素と技術的に競合することができるが、これは、水素化物からの水素の脱着のために300℃を越える十分な熱が使える場合に限られる。

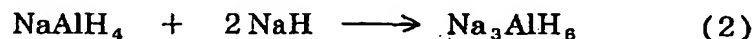
現在既知であるいわゆる低および中温度の水素化物(ブッフナー、1982、26-29頁)の最も重大な欠点は、 $H_2$ 貯蔵に使用する金属間化合物および合金のコストが高いこと、その一方で、これらの $H_2$ 貯蔵能力が $MgH_2$ の能力よりも4~5の因子で低いことである( $LaNi_5$ 、1.4重量%の $H_2$ ;  $TiFe$ 、1.9重量%の $H_2$ )。この観点から、現在既知のものよりも高い $H_2$ 貯蔵能力を有する新規な可逆性の低および/または中温度の金属水素化物を開発することが非常に望まれており、技術的に必要とされている[ザンドロック、1992、220頁; スダ(S. Suda)、ザンドロック、Ztschr. Physikal. Chem., Neue Folge、1994、183、149]。

ここに驚くべきことに、以下の一般式(1)で示される複合ナトリウムおよびカリウムアラナートならびに混合ナトリウム-リチウム、ナトリウム-カリウムおよびカリウム-リチウムアラナートが、ある種の条件下で可逆的な $H_2$ 貯蔵材料として適していることを見出した。さらに、可逆的な $H_2$ 貯蔵材料としての化合物1の性質を、本発明に従って他の金属、中間金属およびその水素化物でドーピング処理することによって、さらに大きく改善しうることを見出した。

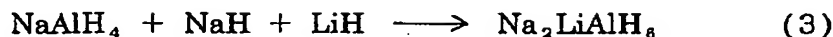


[式中、 $M^1=Na, K$ ;  $M^2=Li, K$ ;  $0 \leq x \leq \sim 0.8$ ;  $1 \leq p \leq 3$ ]

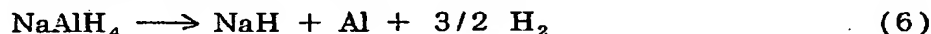
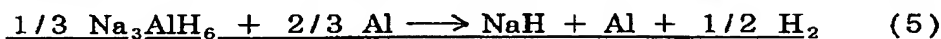
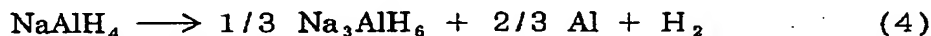
ナトリウムアラナート $NaAlH_4$ は、工業的スケールで製造されている。 $Na_3AlH_6$ は、水素の存在化に $NaAlH_4$ および $NaH$ から製造することができる(式2)[ザクハルキン(L. Zakharkin)、ガブリレンコ(V. Gavrilenko)、Dokl. Akad. Nauk SSSR、1962、145、793、Engl. Vol. 145、656]。



これまで知られていなかった混合アラナート $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ は、式3に従って水素圧下で合成した。



文献[アシュバイ(E. Ashby)、コベッツ(P. Kobetz)、Inorg. Chem. 1966、5、1615；ダイモバ(T. Dymova)ら、Dokl. Akad. Nauk SSSR 1975、224、591、Engl. 556]から、固体の $\text{NaAlH}_4$ の熱解離は、2段階で起こることが知られている。即ち、第1段階で、 $\text{NaAlH}_4$ が $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ と金属アルミニウムに崩壊して水素を遊離し(式4)、次いで、さらに高い温度で $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ から水素が再び遊離して $\text{NaH}$ と $\text{Al}$ が生成する(式5)。 $\text{NaAlH}_4$ の熱分解の全過程は式6で示される( $\text{NaH}$ の $\text{Na}$ と水素への解離は相当に高い温度においてのみ起こる)。



対照的に、 $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ の熱分解は、式7に従って1段階で起こる。



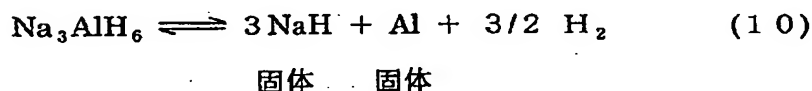
$\text{NaAlH}_4$ および $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ から $\text{NaH}$ 、 $\text{Al}$ および水素への熱解離(式6および7)が記載されており、関連の $\text{H}_2$ 解離圧が実験的に測定されている(ダイモバら、1975)が、この反応の可逆性は明らかに現在まで認識されていなかった。即ち、 $\text{NaAlH}_4$ から $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ への、およびこの後者から $\text{NaH}$ および $\text{Al}$ への分解は、「不可逆的」と言われている[ダイモバら、1975、557頁：「… $\text{NaAlH}_4$ の不可逆的な分解が $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ を導き、次いで、これが $\text{NaH}$ に分解する」]。また、式6および7の反応が不可逆的であると考えられることは、引用論文からも見ることができる。これは、 $\text{H}_2$ 解離圧が $\text{H}_2$ 脱着の方向でのみ測定されているという事実による(この文献の5頁を参照)。同グループの以前の研究

[ダイモバら、Dokl. Akad. Nauk SSSR 1974、215、1369、E.



$$\text{Na (液体)} + \text{Al (固体)} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{NaAlH}_4 \text{ (液体)} \quad (8)$$

mp. 97.8°C                      mp. 187°C

$$\text{NaAlH}_4 \rightleftharpoons \underset{\text{固体}}{\text{NaH}} + \underset{\text{固体}}{\text{Al}} + \frac{3}{2} \text{H}_2 \quad (9)$$


本方法の別の発明的特徴は、アルカリ金属アラナートによる水素の遊離および取込みの過程を、触媒の添加によってより完全に進行させるか、または促進しうることである。水素の脱充填および充填反応(それぞれ $H_2$ 脱着および $H_2$ 吸着)を

触媒させるために、可逆的なアルカリ金属アラナート(1)を、本発明に従って他の金属化合物でドーブ処理する。このようなドーブ処理のために、アルカリ金属アラナートを、有機溶媒中または無溶媒で他の金属化合物と反応させるか、またはそれとともに機械的に攪拌する。適当なドーブ物質(dopant)は、周期表のIII～V族の遷移金属(Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta)の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy；Ho、Er、Tm、Yb、Lu)の化合物である。好ましいドーブ物質は、列挙した金属のアルコラート、ハロゲン化物、水素化物および有機金属および金属間化合物である。また、これらの組合せを用いることもできる。ドーブ物質は、アルカリ金属アラナート(1)を基準に0.2～10モル%の量で、好ましくは(1)を基準に1～5モル%の量で用いる。遷移金属がより高い酸化状態で存在するときには、これらを、ドーブ処理の過程において、過剰に存在するアルカリ金属アラナートによって低原子価の酸化状態まで還元する。ドーブ処理中の水素発生によって、還元過程を検出および定量することができる。

可逆的なH<sub>2</sub>貯蔵材料としての、例えば動的使用のための金属水素化物の重要な特徴は、異なる操作温度における水素脱着の速度である。H<sub>2</sub>脱着の触媒による促進によって、技術的応用に対して十分に高い速度で脱着が進行する温度を大きく低下させることができる。即ち、例えば図1(実施例2)は、ドーブ処理していないNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>が、160℃において目立った速度ではほとんど水素を遊離しないことを示す。200℃であっても、脱水素化は比較的低いままである。対照的に、2モル%のTiでドーブ処理したNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>においては、脱着は160℃ではほぼ一定の速度で進行し、既に4～5時間内に実質的に完了する。このことは、Tiドーブ処理したNaAlH<sub>4</sub>のH<sub>2</sub>脱着と比較したときの、未ドーブのものからのH<sub>2</sub>脱着でも同様である(図2、実施例5)。

他の金属のドーブ処理による、可逆的なアルカリ金属アラナートH<sub>2</sub>貯蔵系の

H<sub>2</sub>吸収特性の改善を、多数の脱水素化／再水素化サイクル(サイクル試験)におけるH<sub>2</sub>吸収の速度および程度の両方によって示すことができる。2モル%のTiでドーブ処理したNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>／(3NaH+Al)系のH<sub>2</sub>取込みの改善を、ある水

素化条件下で対応する未ドーブ処理系と比較して図3に示す(実施例1)。Tiドーブ処理した系の可逆的な $H_2$ 含有量は、未ドーブ処理の系の含有量に比べて有意に高い。さらに、Tiドーブ処理した $Na_3AlH_6$ は、未ドーブ処理材料に比べて、より高いサイクル安定性を示す。

可逆的な $NaAlH_4/(NaH+Al)$ 系の $H_2$ 吸収性の劇的な増加が、Tiドーブ処理の結果として、例えば2モル%の $TiCl_3$ を用いて得られる。代表的なサイクル試験(図4、実施例4)において、ドーブ処理した試料の可逆的な $H_2$ 含有量は3.1から4.2重量%であり、一方、ドーブ処理していない試料は、同一の水素化条件下で0.5~0.8重量%の水素を貯蔵するにすぎない。

Tiドーブ処理による可逆的な $NaAlH_4/(NaH+Al)$ 系の $H_2$ 吸収の速度および程度の改善は、図5(実施例5)の水素化曲線によって特に明瞭に示すことができる。この図に示されているように、 $Ti(OBu)_4$ でドーブ処理した $NaAlH_4$ の脱水素化によって得られる $NaH+Al$ 混合物は、 $TiCl_3$ ドーブ処理材料よりもかなり早く $170^\circ C/152\sim 125$ バールで $NaAlH_4$ に水素化することができる。これらの条件下で15時間後の再水素化の程度は、 $Ti(OBu)_4$ および $TiCl_3$ の両ドーブ処理で3.9重量%の $H_2$ である。同一の水素化条件下で、未ドーブ処理 $NaAlH_4$ を用いて0.8重量%の $H_2$ の再水素化度が達成されるにすぎない(実施例4)。

水素の充填および脱充填が主要(熱力学)側面のもとで可能である条件ならびに最大達成可能 $H_2$ 貯蔵能力に関する可逆的な金属水素化物/金属の系の評価は、いわゆる濃度-圧力等温線(cpi図)によって行うのが普通である。 $180$ および $211^\circ C$ で2モル%のTiを用いてドーブ処理した $NaAlH_4/(NaH+Al)$ 系(実施例4)の実験的に得たcpi図を図6に示し、 $211^\circ C$ でTiドーブ処理した $Na_3AlH_6/(3NaH+Al)$ 系および $Na_2LiAlH_6/(2NaH+LiH+Al)$ 系(実施例1および3)のcpi図を図7に示す。これらの図に示すように、本発明の水素化物系

のcpi図は、 $H_2$ 脱着および $H_2$ 吸収の両方向に作成することができ、これは、可逆的な $H_2$ 貯蔵における有用性の証拠を与え、引用した文献(前記)に見られるNa

$\text{AlH}_4$ および $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ の熱分解の不可逆性の仮定を反証するものである。

$\text{NaAlH}_4/(\text{NaH}+\text{Al})$ 系のcpi図(図6)において、 $\text{NaAlH}_4$ の2段階解離(式4および5)に対応する2つの温度依存性の圧力プラトーを見ることができる。対照的に、 $\text{Na}_3\text{AlH}_6/(3\text{NaH}+\text{Al})$ 系のcpi図(図7)は、 $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ の1段階の可逆的解離(式7)に対応して、1つの圧力プラトーだけを示す。圧力プラトーが広いことから、Tiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4/(\text{NaH}+\text{Al})$ 系(図6)は、第1の解離工程により3.2重量%の、第2の解離工程により1.7重量%の、そしてこの2つの解離工程により4.9重量%の最大達成可能 $\text{H}_2$ 貯蔵能力を有することがわかる。実施したサイクル試験(図4、実施例3)において、4.1重量%までの $\text{H}_2$ の貯蔵能力が、水素化条件に依存して2つの解離段階により達成される。Tiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6/(3\text{NaH}+\text{Al})$ 系(図7)は、2.7重量%の $\text{H}_2$ の最大貯蔵能力を持ち、サイクル試験(図3、実施例1)において、2.3重量%までの $\text{H}_2$ が達成される。このように、可逆的な $\text{NaAlH}_4/(\text{NaH}+\text{Al})$ 系は、相当に高い可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵能力の点で $\text{Na}_3\text{AlH}_6/(3\text{NaH}+\text{Al})$ 系とは区別される。これには、前者の系が、高い $\text{H}_2$ 平衡圧(図6)のゆえに水素充填(例えば、 $170^\circ\text{C}$ で；実施例4、図4)するために比較的高い水素圧力(例えば、 $130\sim 150$ バール)を必要とするという欠点が伴われる。対照的に、比較的低い $\text{H}_2$ 平衡圧(図7； $211^\circ\text{C}$ で $32\sim 34$ バール)のゆえに相当に低い水素圧力(例えば、 $200^\circ\text{C}$ で $40\sim 60$ バール；実施例1、図3)のもとで水素充填を行うということが、 $\text{Na}_3\text{AlH}_6/(3\text{NaH}+\text{Al})$ 系の特徴である。

特定温度での本発明のアルカリ金属アラナート系の水素充填および水素脱充填(例えば、式9および10)のための条件は、熱力学に起因し、かつ実験的に測定しうる水素平衡圧(図6および7)によって支配される。外部 $\text{H}_2$ 圧力が水素平衡圧を越え、系が充填されていないかまたは部分的に充填された状態あるときには、 $\text{H}_2$ 吸収が起こる。逆に、外部 $\text{H}_2$ 圧力が水素平衡圧より低く、系が充填されているかまたは部分的に充填された状態あるときには、 $\text{H}_2$ 脱着が起こる。有限の

値を達成するための $\text{H}_2$ 吸収または $\text{H}_2$ 脱着の速度のために、 $\text{H}_2$ 充填または $\text{H}_2$ 脱充填が起こる温度は、約 $100^\circ\text{C}$ より低い温度であってはならない。ある温度で

の水素充填のために、水素平衡圧よりも0.1～100バール高い外部H<sub>2</sub>圧力、好ましくは水素平衡圧よりも2-3～50バール高い外部H<sub>2</sub>圧力を用いるべきである。水素脱充填のためには、水素平衡圧より0.1バール低い圧力～0.1バール、好ましくは水素平衡圧より2-3バール低い圧力～約1バールの外部H<sub>2</sub>圧力を用いるべきである。

特に重要であるのは、211℃で唯一の非常に顕著な圧力プラトーを有する、Tiドープ処理した Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>/(2NaH+LiH+Al)系のcpi図である[このプラトーは、Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/(3NaH+Al)系と比較して、低圧側に約20バールシフトしている](図7、実施例3)。Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>のcpi図におけるNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>のものと異なる唯一の圧力プラトーの存在は、これが、Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>とLi<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>の混合物ではなく、2.9重量%の最大H<sub>2</sub>貯蔵能力(実際には2.7重量%までのH<sub>2</sub>が達成可能である)を有するこれまで未知の可逆性金属水素化物系であることを明瞭に示すものである。さらにこの図から、本水素化物系の可逆的なH<sub>2</sub>解離圧力、即ち、熱力学的性質の十分にねらいを定めた「注文通り」の変化がNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>中のナトリウムをリチウムにより部分置換することによって可能であることを観察することができる。金属成分の部分的交換によるこのような熱力学パラメーターの十分にねらいを定めた変化は、現在まで、特に可逆性金属水素化物系LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>/LaNi<sub>5</sub>を用いて可能であった。これらは、特に、異なるH<sub>2</sub>解離圧を有するこのような金属水素化物の2またはそれ以上の組合せが金属水素化物熱ポンプの機能の基礎となるということにより、技術的に重要である(ザンドロツク 92、234-237頁)。

さらに、研究した3種の系すべてのcpi図(図6および7)は、技術的応用の観点から重要なこれら系の2つの他の特徴、即ち、履歴効果がないこと(H<sub>2</sub>吸収曲線はH<sub>2</sub>脱着のものと同一である)、およびH<sub>2</sub>圧力プラトーのほとんど水平の経過を示す。履歴効果がないことは、圧力(従ってエネルギー)の内的損失がこれら系の水素充填および水素脱充填中に起こらないことを意味する。H<sub>2</sub>圧力プラト

ーの水平な経過の結果は、水素化物の床が一定温度にあるときに、ガス容量において一定の水素圧力で、水素充填および水素脱充填が進行しうることである。

Tiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ (式4)および $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ (式7)系の温度に対する $\text{H}_2$ 解離圧の依存性を、180および211℃でのcpi図を用いて実験的に確かめた(実施例1および4)。 $\text{H}_2$ 解離圧のゆえに、Tiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ 系の第1の解離工程は、いわゆる低温水素化物系と分類すべきであり、第2の工程は、中温水素化物系と分類すべきである(ブッフナー、1982、26-29頁)。即ち、2工程の可逆的なTiドーブ処理した金属水素化物系 $\text{NaAlH}_4/(\text{NaH}+\text{Al})$ (式6)は、低温および中温水素化物工程からなる。本発明は、軽金属Na、LiおよびAlに基づく可逆的な低および中温度の水素化物系を初めて提供するものである。これらの可逆的な $\text{H}_2$ 容量は、これまで既知の低および中温度の水素化物(前記を参照)のものよりも理論的および实际的に高い。

本発明の可逆的なアルカリ金属アラナートは、動的および静的使用のための水素貯蔵系として適している。これらの技術的利点は、 $\text{MgH}_2$ などの高温水素化物と比較したときには、大きく低下した操作温度(例えば、 $\geq 300^\circ\text{C}$ の代わりに $150^\circ\text{C}$ )であり、低温水素化物と比較したときには、より高い $\text{H}_2$ 貯蔵能力およびより低い概算材料コストである。比較的低いアルカリ金属アラナートの反応エンタルピー(前記を参照)および低い操作温度のゆえに、例えば燃料電池または燃焼エンジンのための $\text{H}_2$ 貯蔵材料として用いたときに、水素消費体は、アラナートから水素を脱着させるのに必要な温度レベルで十分な排熱を供給することができると考えられる。即ち、例えばリン酸燃料電池の操作温度(即ち、 $160^\circ\text{C}$ )は、この温度範囲内である[ベントレイ(J. Bentley)ら、Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1994、29th、1103を参照]。燃料電池として使用するための別の利点は、アラナートから脱着される高純度の水素(特に、一酸化炭素を含まないなど)である。

全エネルギー密度を高めるために、 $\text{H}_2$ 貯蔵材料としてのアルカリ金属アラナートを、多数の異なる方法で、水素化マグネシウム貯蔵材料と混合することができる。さらに、適当であればこれらを、 $\text{MgH}_2/\text{Mg}$ に基づく高温熱貯蔵におけ

る中間 $\text{H}_2$ 貯蔵材料として用いることもできる[リッター(A. Ritter)、VGB Kraftwerkstechnik(英語版)1992、72、311を参照]。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。空気感受性の物質を用いる全ての実験は、保護雰囲気(例えば、アルゴン)下で行った。使用した溶媒は、空気および水を含まないものであった。

実施例 1 可逆的な $H_2$ 貯蔵材料としての $Na_3AlH_6$ および $\beta-TiCl_3$ ドープ処理した $Na_3AlH_6$

ザクハルキン(Zakharkin)ら[Dokl. Akad. Nauk SSSR、英語版、1962、145、656]の方法により、ヘプタン中で $NaAlH_4$ および $NaH$ から $Na_3AlH_6$ を調製した。市販の $NaAlH_4$ をTHF中に溶解し、エーテルで沈殿させることによって精製した[クラゼン(Clasen)、Angew. Chem. 1961、73、322]。真空下で乾燥した後、得られた結晶性 $NaAlH_4$ は、赤外(IR)スペクトル(KBr)において、約720、900および1670 $cm^{-1}$ の領域に非常に広い水素化物のバンドを示した。錯体化したTHFまたはエーテルに由来するバンドはスペクトル中に存在しない。元素分析値( $NaAlH_4$ としての計算値): Na 42.71(42.75); Al 49.46(49.96); H 7.62(7.47); C 0.28(0.0)%。 $NaAlH_4$ のアルコール分解は、計算水素量の99.3%を生じた。

精製した $NaAlH_4$ (16.57 g、0.31モル)および $NaH$ [フルカ(Fluka)](14.87 g、0.62モル)をn-ヘプタン(120ml)中に懸濁させ、懸濁液を、オートクレーブ中、140バールの $H_2$ 圧力および162℃(内側温度)で72時間、激しく攪拌した。 $Na_3AlH_6$ を濾過により溶媒から分離し、ペンタンで洗浄し、真空化に乾燥して30.90 gの微細な明るい灰色の粉末を得た。 $Na_3AlH_6$ を、X線粉末回折分析およびIRスペクトル分析[KBr; 500-1000および約1300 $cm^{-1}$ に非常に広いバンド; 約1700 $cm^{-1}$ のバンド(前記を参照)は存在しない]によって同定した。 $Na_3AlH_6$ の元素分析値(計算値): Na 67.27(67.62); Al 26.15(26.45); H 5.84(5.93); C 0.88(0.0)%。約1 g試料の熱体積分析(270℃まで4℃/分; Chem. Ing. Tech. 1983、

55、156)は、 $3\text{NaH} + \text{Al}$ への解離(式7)に対して計算した水素量の96%を生じた。

チタンでドーブ処理するために、 $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ (15.99 g、157 mmol)を $\beta\text{-TiCl}_3$ (0.48 g、3.1 mmol)と混合し、これにエーテル(30 ml)を加えた。攪拌懸濁液は直ちに暗褐色になり、 $\text{H}_2$ 発生が始まった。 $\text{H}_2$ 発生が終了(40分)したときに、攪拌懸濁液は110 ml(4.6 mmol)の $\text{H}_2$ を遊離した。エーテルを真空下に蒸発させ、残留物を真空下に乾燥させて、16.46 gのTiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ を褐色の空気感受性粉末として得た。そのIRスペクトルは $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ のものと一致していた(前記を参照)。元素分析値(計算値): Na 65.92(65.63); Al 24.75(25.68); H 5.28(5.76); Ti 1.28(0.91); Cl 1.86(2.02); C 0.74(0.0)%。270℃および500℃まで行った熱体積分析(前記を参照)は、それぞれ $3\text{NaH} + \text{Al}$ および $3\text{Na} + \text{Al}$ への解離に対して計算される水素量のそれぞれ97%および98%を生じた。Tiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ から $3\text{NaH} + \text{Al}$ への熱体積曲線は、純粋な $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ と比較して低温側に約50℃シフトする。

可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵材料としての安定性を試験するために、純粋なおよびTiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ それぞれの2.6 g試料を、同一条件下に多数の脱水素化/再水素化サイクル(サイクル試験)にかけた。本実施例におけるサイクル試験は、いわゆる開放系において行った。即ち、新鮮な水素(工業用水素、99.9%)をそれぞれの水素化において水素圧力タンクから取り、それぞれの脱水素化において水素を常圧に対して脱着させた。

脱水素化: 室温から270℃まで試料を4℃/分で加熱し、次いで、 $\text{H}_2$ 発生が終了するまで温度を一定に維持する。 $\text{H}_2$ 発生の時間経過を試料の内側温度とともに、自動ガスビュレットを用いて記録することができる[Chem. Ing. Tech. 1983]。水素化は200℃で5 1/2時間行い、その間にオートクレーブ中の $\text{H}_2$ 圧力は60から約40バールに低下する。

純粋なおよびTiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ のサイクル数に対する水素貯蔵能力(脱水素化中に遊離した水素量によって測定)の依存を図3に示す。言及した条



件下で、Tiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6/(3\text{NaH}+\text{Al})$ 系の可逆的な $\text{H}_2$ 含有量は、2.1～2.5重量%(理論的 $\text{H}_2$ 含有量:2.84重量%)であり、これは、ドーブ処理されていない $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ のものより有意に高い。さらに、Tiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ は、純粋な $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ よりも相当に良好なサイクル安定性を示す。

実施例2 可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵材料としての純粋なおよび $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ ; 温度の関数としての $\text{H}_2$ 脱着速度; 100サイクル試験

$\text{Na}_3\text{AlH}_6$ (実施例1)(9.58g、94mmol)をエーテル(30ml)に懸濁させ、この懸濁液にチタンテトラ-n-ブチレート $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ (0.64ml、1.9mmol、2mol%)を攪拌しながら加えた(隔壁から注射器により)。発生した $\text{H}_2$ の量(実施例1を参照)は93mlであった(2.1 $\text{H}_2/\text{Ti}$ )。真空下にエーテルを蒸発させた後、10.13gのTiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ が残った。

可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵材料としての有用性を調べるために、純粋なおよびTiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ の $\text{H}_2$ 脱着速度を、140、160、180および200℃の温度で測定した。このために、ガラス容器中に入れたアラナート試料(それぞれ1.75g)を各温度に予備加熱したオープン中に入れ、 $\text{H}_2$ 発生の時間経過をガラス容器に接続した自動ガスビュレットを用いて記録した(Chem. Ing. Tech. 1983; 図1を参照)。図1からわかるように、Tiドーブ処理は $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ の $\text{H}_2$ 脱着性の劇的な改善を引き起こす。

2mol%の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ でドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ の別試料(前記を参照)(7.41g)を、閉鎖系において100サイクルの脱水素化/再水素化試験にかけた。試料(約1.0g/mlのタブレットに予め圧縮しておいた)を、細管により100ml圧力タンクに連結した45mlオートクレーブ中に入れた。指定した時間間隔で、オートクレーブを交互に、脱水素化のために230℃で1 1/4時間加熱し、そして再水素化のために時間を変化させて170℃で維持した。30～42バールの範囲内で系中の $\text{H}_2$ 圧力の変動を、オートクレーブの温度とともに圧力/電圧変換器を用いて2チャンネルプロッターで記録した。系における圧力変動により、試料の可逆的な $\text{H}_2$ 容量が、1 1/4および4 1/2時間の水素化時間に対して100サイクル試験において、それぞれ1.64～1.83および1.79

- 2.

0.6重量%であることを測定することができた。

実施例3 可逆的なH<sub>2</sub>貯蔵材料としての $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>ドーブ処理したNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>

n-ヘプタン中、1:1:1のモル比でNaAlH<sub>4</sub>とNaHおよびLiHを反応させることによってNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>を調製した。N-ヘプタン(90ml)中のNaAlH<sub>4</sub>(6.79g、126mmol)、NaH(3.04g、127mmol)およびLiH(0.97g、122mmol)から、実施例1と同様に、11.08gのNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>を微細な明るい灰色粉末として得た。Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>のIRスペクトルは、Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>のものと一致していた(実施例1; IRスペクトルによるNaH、LiH、またはNaAlH<sub>4</sub>の指標は存在しなかった)。元素分析値(Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>としての計算値): Na 53.98(53.50); Al 29.87(31.39); Li 7.88(8.08); H 6.50(7.04); C 1.56(0.0)%。500℃まで行った熱体積分析(実施例1を参照)は、2Na+LiH+Alへの解離に対して計算した水素量の98%を生じた。

実施例1の記載のように、エーテル中でNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>(5.87g、68mmol)を2mol%(1.4mmol、0.22g)の $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>でドーブ処理した。ドーブ処理により発生したH<sub>2</sub>量は2.1mmolであった。得られた6.03gのTiドーブ処理したNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>の元素分析値(カッコ内は計算値): Na 51.06(51.64); Al 30.17(30.30); Li 7.59(7.80); H 5.96(6.79); Ti 1.05(1.08); Cl 2.46(2.39); C 1.71(0.0)%。211℃でのTiドーブ処理したNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>のcpi図を図7に示す。Tiドーブ処理したNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>を、実施例1で用いた条件と同じ条件下で28サイクル試験にかけた。図9に示すように、この系の可逆的なH<sub>2</sub>含有量は2.10~2.51重量%である。16時間の水素化時間を用いて、2.7重量%までのH<sub>2</sub>容量を達成することができる。

実施例4 可逆的なH<sub>2</sub>貯蔵材料としてのNaAlH<sub>4</sub>および $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>ドーブ処理したNaAlH<sub>4</sub>

精製した $\text{NaAlH}_4$ (実施例1)(26.83 g、0.50モル)を、実施例1の記載のように、エーテル(150ml)中で2モル%(10.2mmol、1.58 g)の $\beta$ -Ti

$\text{Cl}_3$ を用いてドーブ処理した。ドーブ処理により発生した $\text{H}_2$ 量は14.6mmolであり、これから、チタンの0価状態への還元を結論することができる。得られた28.33 gのTiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ の元素分析値(計算値): Na 41.80(40.27); Al 46.81(47.26); H 6.95(7.06); Ti 1.46(1.68); Cl 2.79(3.73); C 0.20(0.0)%. Tiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ のIRスペクトルは、純粋な $\text{NaAlH}_4$ (実施例1)のものと一致していた。200、270および500°Cまで行った熱体積分析(実施例1を参照; 4°C/分)は、それぞれ $1/3 \text{ Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3 \text{ Al}$ (IRおよびX線粉末回折分析によって検出)、 $\text{NaH} + \text{Al}$ (X線粉末回折分析)および $\text{Na} + \text{Al}$ への解離に対して計算した水素量のそれぞれ104、96および97%を生じた。200°CまでのTiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ の熱体積曲線は、純粋な $\text{NaAlH}_4$ のものと比較して低温側に85°Cシフトする。

異なる水素化条件下に純粋なおよびTiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ の試料(2.4 g)を用いて行ったサイクル試験(脱水素化は実施例1の記載のように行った)の経過を図4に示す。Tiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ のcpi図を図6に示す。

#### 実施例5 可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵材料としての $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$

4

実施例2と同様にして、エーテル中で $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ による $\text{NaAlH}_4$ のドーブ処理を行った。精製した $\text{NaAlH}_4$ (実施例1)(10.96 g、203mmol)、エーテル(25ml)および $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (1.39ml、2モル%)を用いた。発生した水素の量は205mlであった(2.1 $\text{H}_2$ /Ti)。真空下で乾燥させた後、12.40 gのTiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ を得た。異なる温度でのTiドーブ処理および未ドーブ処理 $\text{NaAlH}_4$ の試料(1.35 g)における $\text{H}_2$ 脱着速度の測定を、実施例2の記載のように行った。測定結果(図2)は、特に、Tiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ が、160°Cで数時間以内に4.5重量%の $\text{H}_2$ を既に供給することを示す。

精製した $\text{NaAlH}_4$ の別の試料(2.42 g、44.8 mモル)を、実施例2の記載のように2モル%の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を用いてドーブ処理した。しかし、エーテルの代わりに溶媒としてペンタン(10 ml)を用いた。混合物を室温で1時間攪拌した後、42 mlのガスの発生が観察された。溶媒を蒸発させ、残留物を真空下で乾燥し

た後、2.61 gのTiドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ が褐色粉末の形態で残った。これを熱分解(270℃まで、実施例1を参照)すると、5.0重量%の $\text{H}_2$ に相当する1.56 Lの $\text{H}_2$ (20℃/1バール)が生成した。170℃/152バールの $\text{H}_2$ (初期圧力)におけるこのようにして得た固体の再水素化の経過を、2モル%の $\beta\text{-TiCl}_3$ でドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ およびドーブ処理していない $\text{NaAlH}_4$ (実施例4)の対応する熱分解試料の再水素化と比較して、図5に示す。言及した条件下で15時間の後に、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ でドーブ処理した試料は、78%の再水素化度(3.9重量%の $\text{H}_2$ )を達成した。 $\beta\text{-TiCl}_3$ ドーブ処理した試料およびドーブ処理していない試料の対応する値は、それぞれ78%(3.9%)および15%(0.8%)である。

実施例6 可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵材料としての $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$ ；無溶媒でドーブ処理

固体形の精製 $\text{NaAlH}_4$ (実施例1)(2.34 g、43.3 mモル)を磁性攪拌棒で回転させ、チタンテトラブチレート(0.30 ml、0.88 mモル)を隔壁から注射器で加えた。これにより、最初は白色のナトリウムアラナートが明るい褐色に変化し、40分以内に24 mlの水素(=2.3 H/Ti)の発生が起こった。次いで、この物質(2.49 g)を可逆的な水素貯蔵材料として用いた。270℃までの熱分解(実施例1を参照)は1.46 Lの $\text{H}_2$ (20℃/1バール)を生じ、これは4.9重量%に相当した。残留物を170℃および143~120バールで15時間以内の再水素化にかけ、もう一度、上記の熱分解にかけた。可逆的な $\text{H}_2$ 含有量は3.6重量%であり、これは74%の再水素化度に相当した。

実施例7~25

精製 $\text{NaAlH}_4$ (実施例1)(1.3 gづつ)をそれぞれエーテル(20 ml)に懸濁さ

せ、この攪拌懸濁液に、 $\text{NaAlH}_4$ を基準に5モル%のそれぞれの金属化合物を加えた。20～60分( $\text{H}_2$ 発生の終了)後に、溶媒を蒸発させ、残留物を真空下に乾燥した。これらを実施例1記載のように270℃までの熱分解にかけ、発生した $\text{H}_2$ 量を測定した(表1の「1回目の熱分解」の欄)。次いで、これら固体を、120℃および150バール(最初の圧力)～最低130バールの $\text{H}_2$ 圧力において2

4時間、オートクレーブ中で水素化し、続いてもう一度、270℃まで熱分解した。2回目の熱分解の $\text{H}_2$ 量と1回目の熱分解の $\text{H}_2$ 量の比(%)が、表1に挙げた再水素化度を与える。

**実施例26** 可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵材料としての $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ および $\text{LaNi}_5$ ドーブ処理した $\text{NaAlH}_4$

固体形の精製 $\text{NaAlH}_4$ (実施例1)の試料(1.87g、34.6mmol)を $\text{LaNi}_5$ 粉末( $\alpha$ 、99.5%)(380mg、1.7重量%)とともに攪拌し、次いで、実施例2の記載のようにエーテル(20ml)中で2モル%の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を用いてドーブ処理した。発生水素量は34.6ml(2.1 $\text{H}_2$ /Ti)であった。エーテルを蒸発させ、真空下に乾燥した後、2.48gの $\text{LaNi}_5$ および $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ をでドーブ処理された $\text{NaAlH}_4$ が得られた。270℃までの熱分解(実施例1と同様)は、4.1重量%の $\text{H}_2$ を生じた。脱水素化した試料の水素化(120℃/110～90バールの $\text{H}_2$ /24時間)の後、新たな270℃までの熱分解によって3.1重量%の $\text{H}_2$ 含有量が示され、これは76%の再水素化度に相当した。対照的に、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ のみでドーブ処理された $\text{NaAlH}_4$ の試料(実施例5)は、同一条件下で60%の再水素化度を示したにすぎなかった。

**実施例27** 可逆的な $\text{H}_2$ 貯蔵材料としての $\text{TiCl}_4$ ドーブ処理された $\text{KAlH}_4$

$\text{KAlH}_4$ (2.46g、35.1mmol)をエーテル(20ml)に懸濁させ、 $\text{TiCl}_4$ (0.1ml、0.91mmol=2.6モル%)をこの攪拌懸濁液に加えた。自発的なガス発生が起こった。発生水素量は約200mlであった。エーテルを真空下で蒸発させた後、2.65gの $\text{TiCl}_4$ ドーブ処理した $\text{KAlH}_4$ が黒色粉末の形態で得られた。320℃までの熱分解は2.4重量%の $\text{H}_2$ を生じた。脱水素化した試料の

水素化(140℃/150～140バール/18時間)の後、新たな320℃までの熱分解によって0.8重量%のH<sub>2</sub>含有量が示され、これは32.5%の再水素化度に相当した。

表1. ドープ物質の関数としての脱水素化 NaAlH<sub>4</sub>の再水素化度<sup>a)</sup>

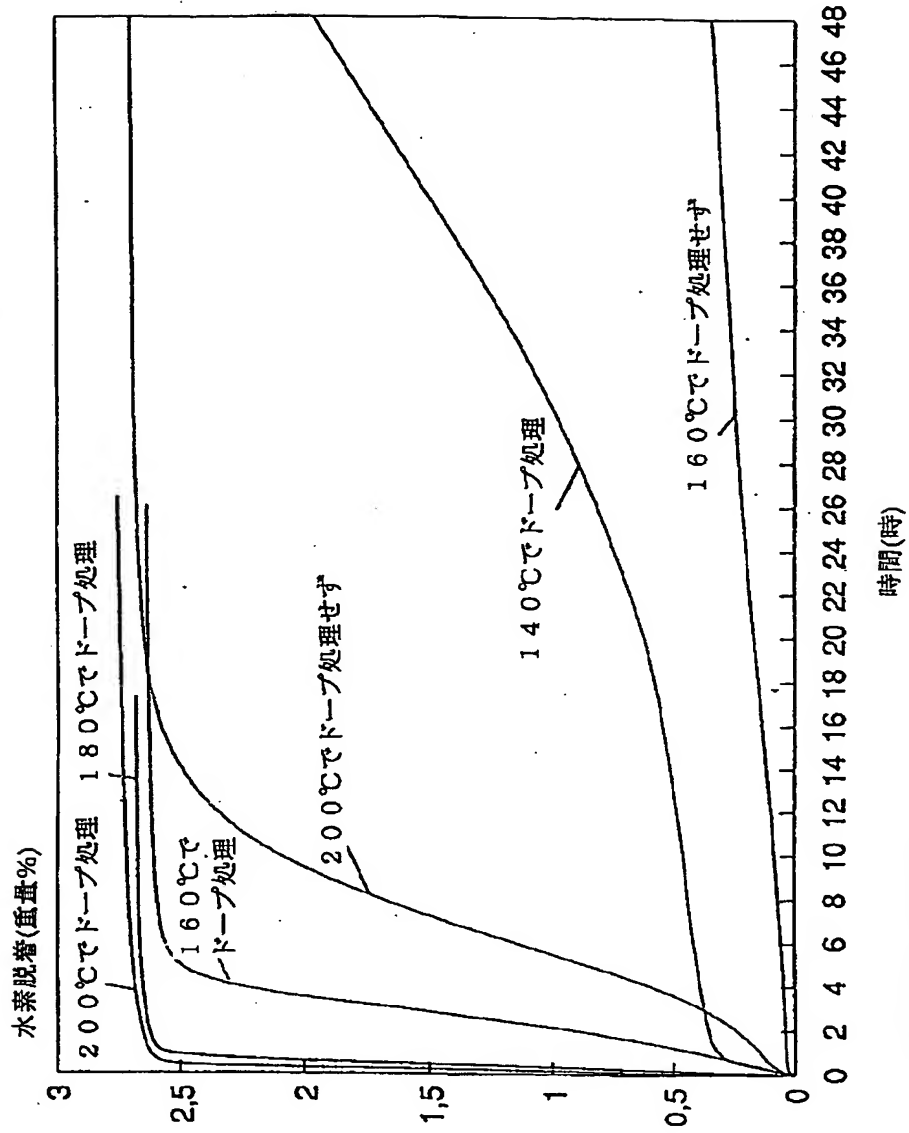
実施例 番号	ドープ物質 <sup>b)</sup>	1回目の熱分解 <sup>c)</sup> (H <sub>2</sub> の重量%)	2回目の熱分解 <sup>c)</sup> (H <sub>2</sub> の重量%)	再水素化度 (%)
7	—	5.52	0.55	10
8	TiCl <sub>4</sub>	4.51	2.85	63
9	β-TiCl <sub>3</sub>	4.75	2.96	62
10	HTiCl <sub>3</sub> ·0.5THF	5.00	3.07	61
11	Ti(OBu) <sub>4</sub>	4.23	2.60	61
12	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	4.48	2.34	52
13	ZrCl <sub>4</sub>	4.71	2.59	55
14	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	4.40	2.89	66
15	VCl <sub>3</sub>	4.81	2.65	55
16	Cp <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub>	4.47	2.11	47
17	NbCl <sub>3</sub>	4.59	1.91	42
18	YCl <sub>3</sub>	4.59	2.20	48
19	LaCl <sub>3</sub>	4.56	2.62	57
20	CeCl <sub>3</sub>	4.53	2.47	54
21	PrCl <sub>3</sub>	4.51	2.64	59
22	NdCl <sub>3</sub>	4.54	3.10	68
23	SmCl <sub>3</sub>	4.42	2.77	63
24	FeCl <sub>2</sub>	4.65	2.13	46
25	NiCl <sub>2</sub> ·1.5THF	4.69	2.24	48

<sup>a)</sup> 水素化条件：120℃/150～130バールのH<sub>2</sub>/24時間

<sup>b)</sup> NaAlH<sub>4</sub>を基準にそれぞれ5モル%

<sup>c)</sup> 室温から270℃まで4℃/分；次いでH<sub>2</sub>発生が終了するまで270℃

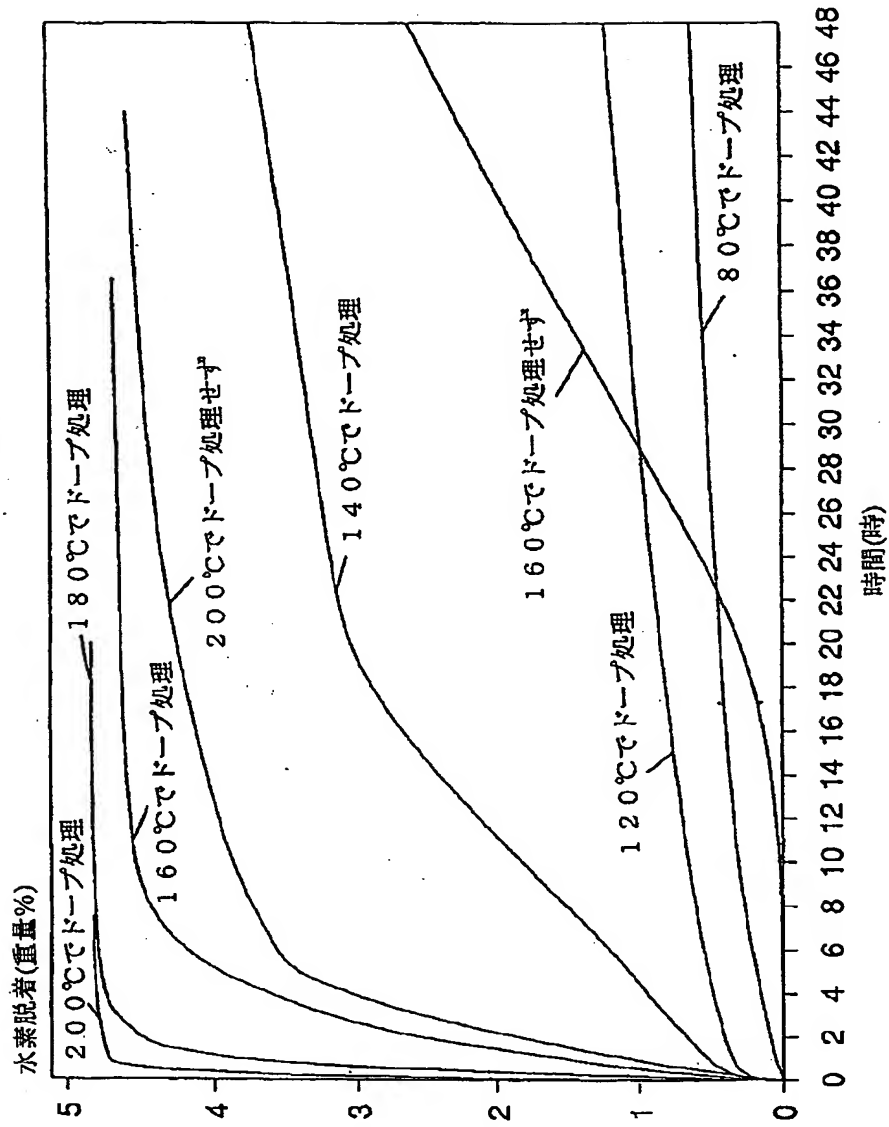
【図1】

図1:  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  の常圧での  $\text{H}_2$  脱着

出発物質(未サイクル)

ドーブ物質: 2モル%の  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

【図2】

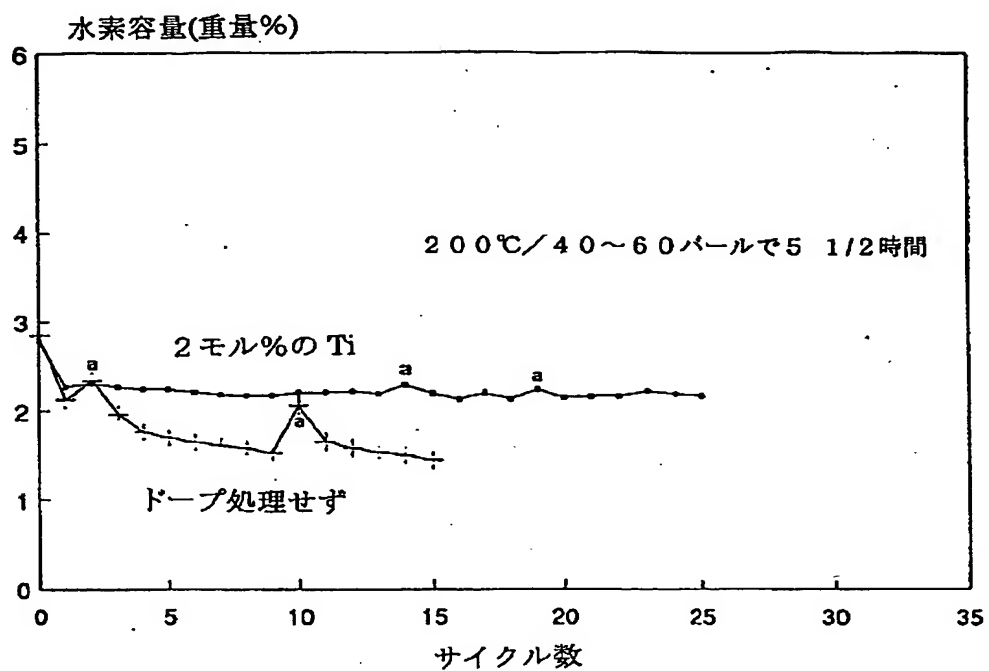
図2:  $\text{NaAlH}_4$  の常圧での  $\text{H}_2$  脱着

出発物質(未サイクル)

ドーブ物質: 2モル%の  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

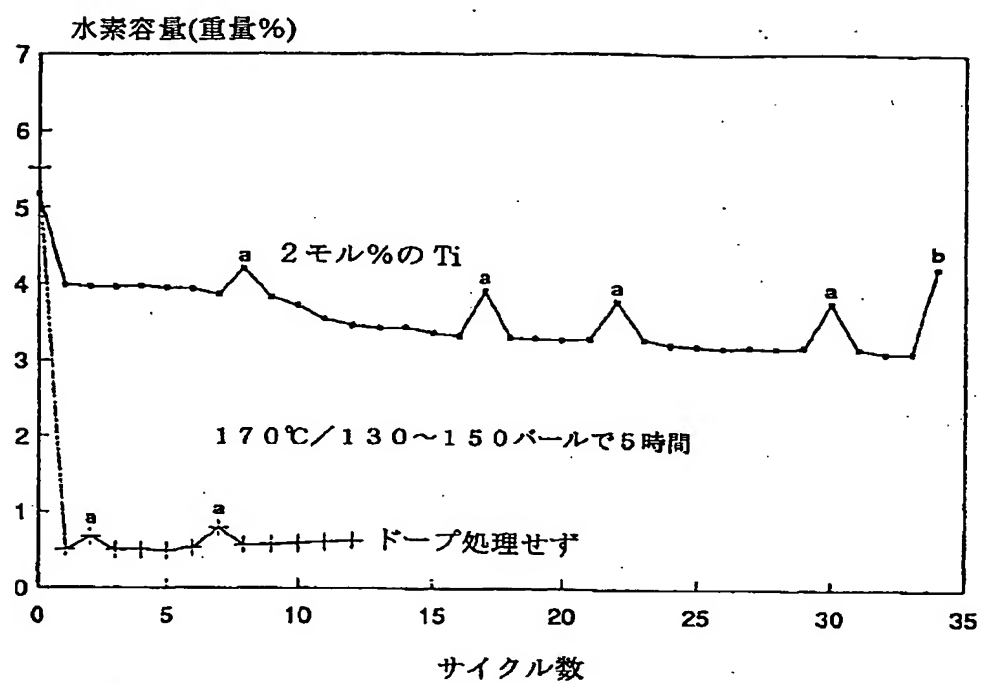


【図3】

図3 :  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ のサイクル安定性

a)水素化時間：16時間

【図4】

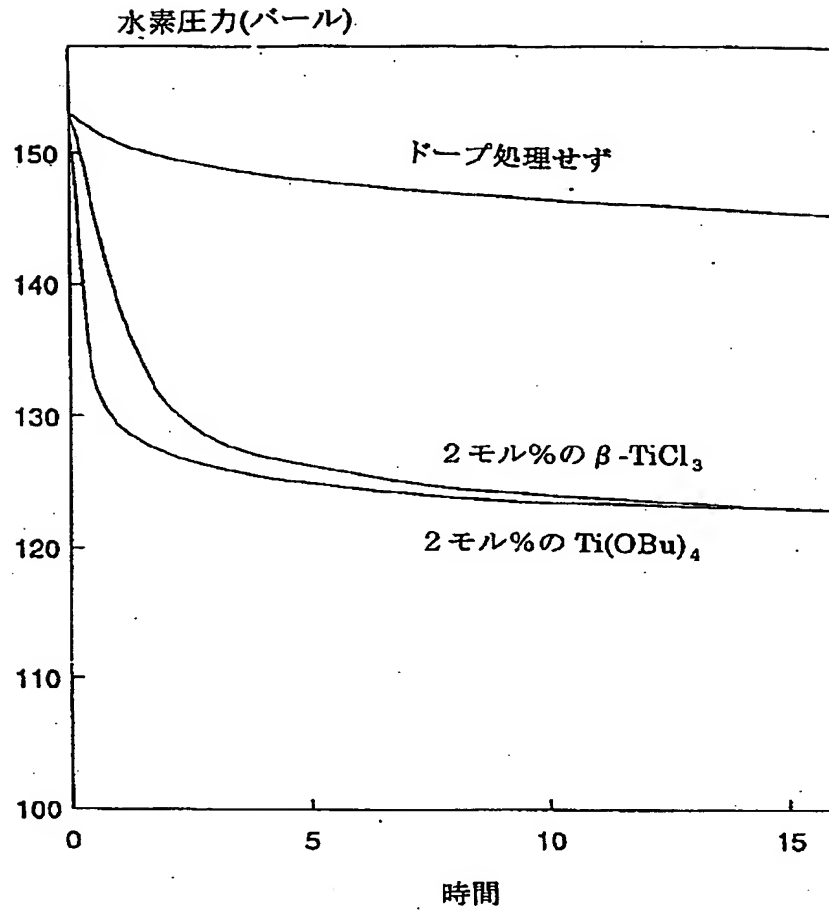
図4 :  $\text{NaAlH}_4$  のサイクル安定性

a)水素化時間：21時間

b)水素化時間：100時間

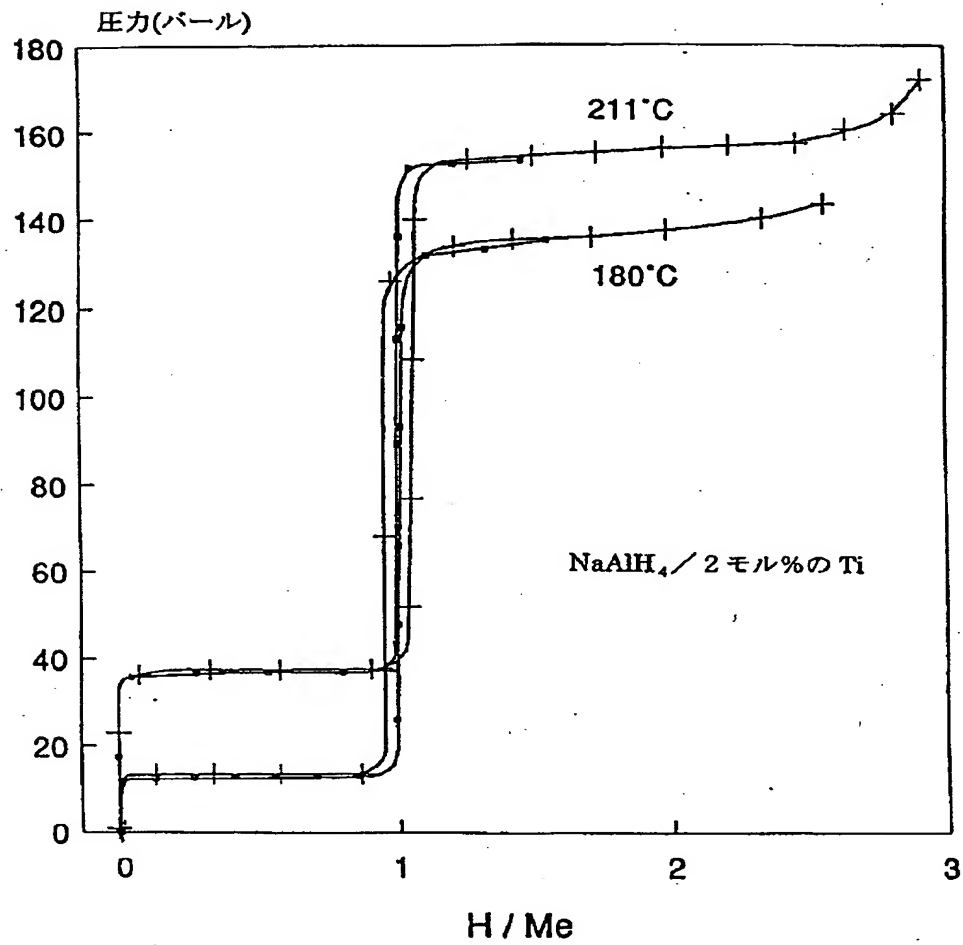
【図5】

図5： 170℃での脱水素化ナトリウム  
アラナートの水素充填



【図6】

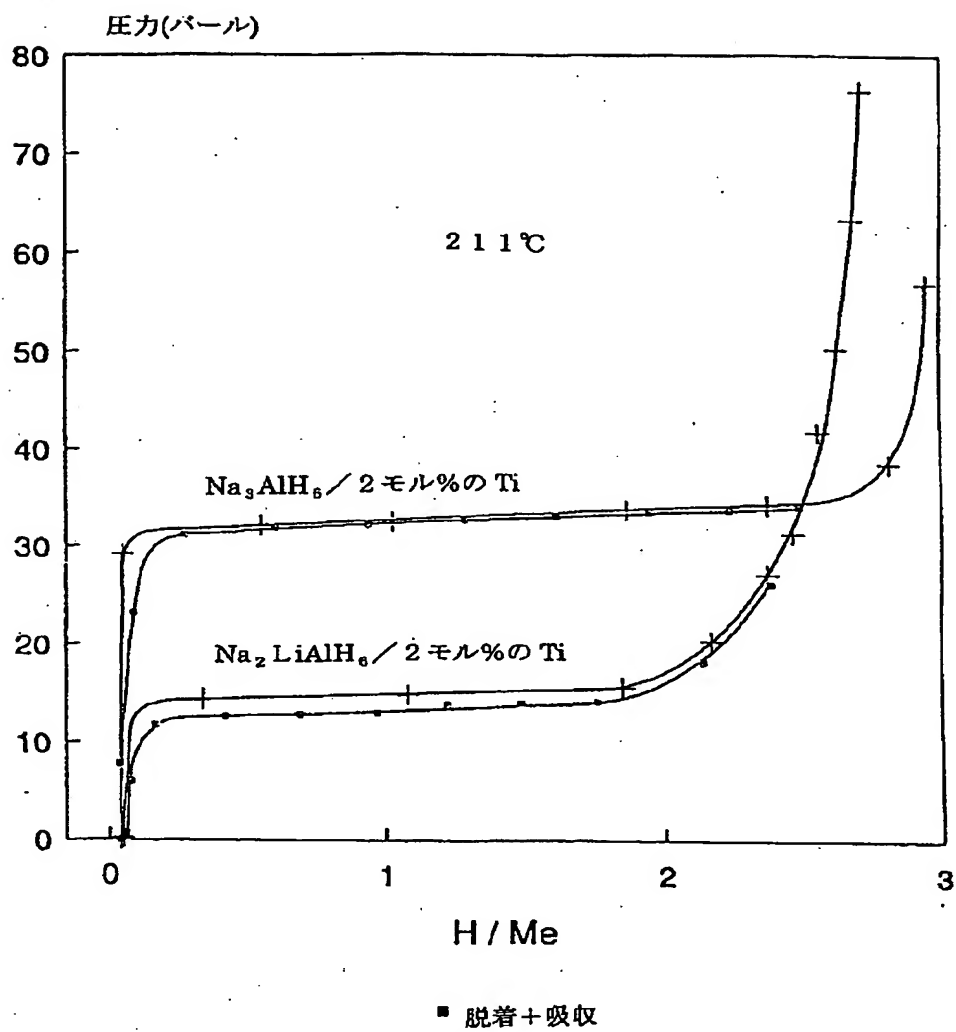
図6



■ 脱着+吸収

【図7】

図7



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. <b>PCT/EP 96/03076</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 6 C01B3/00</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 6 C01B</b>		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,19 09 732 (GROSSE, ARISTID VICTOR) 19 February 1970 see page 7, line 7 - page 10, line 7 ---	1
A	US,A,3 931 395 (BECKERT WERNER F ET AL) 6 January 1976 see claims 1,6 ---	1
A	US,A,3 313 598 (MARTIN E. GLUCKSTEIN) 11 April 1967 see claim 1 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  <b>17 October 1996</b>		Date of mailing of the international search report  <b>19.11.96</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL-2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <b>Clement, J-P</b>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 96/03076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1909732	19-02-70	FR-A- 2011354	27-02-70
US-A-3931395	06-01-76	US-A- 3862052	21-01-75
US-A-3313598	11-04-67	NONE	

---

フロントページの続き

(72)発明者 シュビッカーディ; マンフレート  
ドイツ連邦共和国デー45470ミュールハ  
イム、カイザービルヘルムプラッツ1  
番



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**